

THÈSE

PRESENTÉE
DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD DE LYON 1^{er}
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR
PAR

J.C. BURGUIEU
INGÉNIEUR CHIMISTE E.S.C.I.L.

Sujet de la thèse :

**OXYDATION DES HYDROCARBURES :
INFLUENCES DU TRANSFERT DE MASSE**

Soutenue le 7 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J.E. GERMAIN	Président
C. EYRAUD	} Examineurs
P. TRAMBOUZE	

THÈSE

PRESENTÉE
DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD DE LYON 1^{er}
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR
PAR

J.C. BURGUIEU
INGENIEUR CHIMISTE E.S.C.I.L.

Sujet de la thèse :

**OXYDATION DES HYDROCARBURES :
INFLUENCES DU TRANSFERT DE MASSE**

Soutenue le 7 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J.E. GERMAIN	Président
C. EYRAUD	} Examineurs
P. TRAMBOUZE	

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882



1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

1881-1882

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

L Y O N

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er vice-président : M. R. TOURAINE, Maître de conférence agrégé

2ème vice-président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème vice-président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carret	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-sud-ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de conférences agrégé
U.E.R. des techniques de réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de conférences agrégé
U.E.R. d'éducation physique et sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des sciences odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de chimie et biochimie	Mlle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des sciences de la nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de biodynamique et psycho- pédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Institut universitaire de technologie 1 M. le Professeur B. POUYET

Institut universitaire de technologie 2 M. J. GALLET

Secrétaire général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes et de Développement Industriels de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE à SOLAIZE.

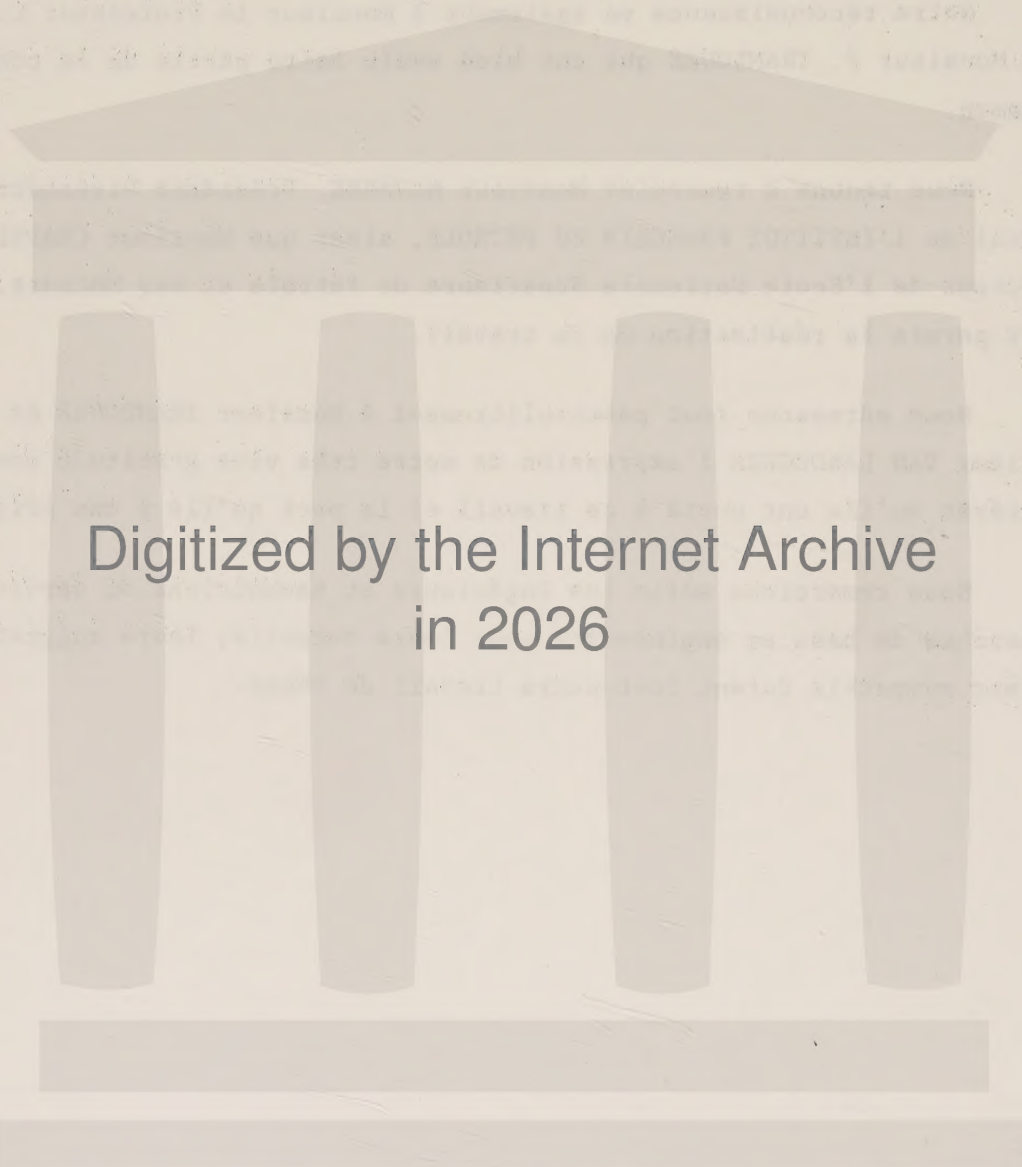
Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN qui a dirigé nos recherches avec une bienveillante attention et qui a bien voulu présider notre jury.

Notre reconnaissance va également à Monsieur le Professeur C.EYRAUD et à Monsieur P. TRAMBOUZE qui ont bien voulu faire partie de la commission d'examen.

Nous tenons à remercier Monsieur NAVARRE, Président Directeur Général de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, ainsi que Monsieur CHAPELLE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, pour avoir permis la réalisation de ce travail.

Nous adressons tout particulièrement à Monsieur TRAMBOUZE et à Monsieur VAN LANDEGHEM l'expression de notre très vive gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et la part qu'ils y ont prise.

Nous remercions enfin les ingénieurs et techniciens du service recherches de base en engineering pour leurs conseils, leurs suggestions et leur sympathie durant tout notre travail de thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0021

TABLE DES MATIERES
=====

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : Mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité dans les réactions gaz-liquide.

I - Transfert de matière à une interface gaz-liquide	7
I-1- Transfert sans réaction chimique	7
I-1-1- Corrélations empiriques	10
I-1-2- Théories du transfert de matière à l'interface	12
I-2- Transfert suivi d'une réaction chimique	15
I-2-1- Cas des réaction simples	16
I-2-2- Cas des réactions consécutives	20
II - Influence du transfert de matière sur la sélectivité	21
II-1- Généralités	21
II-2- Vérification expérimentale et calcul de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité	24
II-3- Conclusions en vue de l'étude entreprise	37

DEUXIEME PARTIE : Oxydation du cyclododécane

I - Introduction	41
I-1- Mécanisme des réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase liquide	41
I-2- Choix du cyclododécane comme modèle	45
I-3- Travaux antérieurs sur l'oxydation du cyclododécane	48

II - Méthodes analytiques et expression des résultats	51
II-1- Dosage des hydroperoxydes, acides et esters	51
II-2- Dosage par chromatographie	52
II-3- Expression des résultats	54
III - Résultats expérimentaux	55
III-1- Plan de l'étude	55
III-2- Etude cinétique en réacteur fermé	57
III-2-1- Montage expérimental	57
III-2-2- Conditions opératoires et résultats	59
III-2-3- Conclusions	61
III-3- Oxydations non catalysées en réacteur semi-discontinu	62
III-3-1- Montage expérimental	63
III-3-2- Conditions opératoires et résultats	64
III-4- Oxydations en réacteur semi-discontinu catalysées par le naphténate de cobalt	69
III-4-1- Montages expérimentaux	70
III-4-2- Conditions opératoires	73
III-4-3- Résultats	75

TROISIEME PARTIE : Caractéristiques du régime réactionnel

I- Analyse des résultats expérimentaux	83
I-1- Absorption expérimentale d'oxygène	83
I-2- Influence de l'agitation sur la conversion	86
II- Nombre de Hatta et fraction d'oxygène consommée dans le film	89
II-1- Hypothèses	89
II-2- Calcul du nombre de Hatta et de O_L	90

II-3- Interprétation des résultats	92
III- Energie apparente d'activation	95
IV - Conclusion	99

QUATRIEME PARTIE : Cinétique et mécanisme réactionnel

I - Comparaison au modèle prévu	103
I-1- Comparaison aux travaux de BERESIN	103
I-2- Comparaison au modèle prévu	103
II - Expression des constantes de vitesse	107
III - Influence du sel de cobalt sur le mécanisme de la réaction	109
III-1- Influence sur le rapport One/Ol initial	109
III-1-2- Interprétation	109
III-1-3- Variation du phénomène avec la température	109
III-2- Influence du sel de cobalt sur la sélectivité	110
IV - Mécanisme de la décomposition de l'hydropéroxyde	111
IV-1- Corrélation entre la longueur de la période d'induction et la sélectivité	111
IV-2- Corrélation entre la variation du rapport initial One/Ol et la sélectivité	111
IV-3- Interprétation	112
V - Influence de la température sur la sélectivité	115
VI - Conclusion : Influence de la cinétique chimique sur la sélectivité	117

CINQUIEME PARTIE : Influence de la cinétique physique sur la
sélectivité.

I- Influence de l'agitation sur la sélectivité	121
I-1- Résultats expérimentaux	121
I-2- Rapprochement avec les théories du mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité	121
II- Etude de l'effet de la composition de C' sur l'influence du transfert de matière sur la sélectivité	123

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE I : Propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel

1) Viscosités	133
2) Tension interfaciale	133
3) Diffusivités	134

ANNEXE II : Solubilité de l'oxygène

ANNEXE III : Mesure de la puissance dissipée par l'agitation

ANNEXE IV : Simulation d'un réacteur semi-discontinu

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'oxydation en phase liquide des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire a considérablement accru ces dernières années le champ d'action de l'oxygène dans la valorisation des produits de base de la pétrochimie.

Cette réaction, qui consiste à mettre en contact un mélange gazeux contenant de l'oxygène et l'hydrocarbure en phase liquide, appartient à la classe des réactions multiphasiques, dans lesquelles un constituant au moins doit être transféré d'une phase dans une autre avant de réagir.

L'étude d'un type de réacteur doit alors à la fois tenir compte de la cinétique chimique et de la cinétique physique de la réaction.

L'influence limitative du transfert de matière entre phases sur la vitesse de réaction est connue depuis longtemps. Dans bon nombre de cas on ne sait cependant pas encore l'évaluer avec précision.

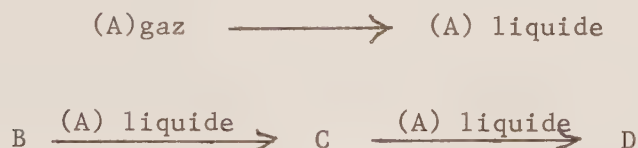
Dans le cas de réactions complexes, où le problème industriel consistera à obtenir la meilleure sélectivité en produit désiré, l'influence du transfert de matière sur cette sélectivité a été mise en évidence plus récemment.

Ainsi en catalyse hétérogène, qui met en jeu une interface gaz-solide, les différences de vitesse de diffusion de deux espèces dans les pores du catalyseur ont permis à WHEELER (46) de relier la sélectivité à la texture du catalyseur.

Lors d'une réaction liquide-liquide ou deux (ou plusieurs) espèces passent d'une phase dans une autre pour y réagir avec un même réactif, un certain nombre d'études expérimentales (portant notamment sur l'hydratation d'une coupe d'oléfines, l'hydrolyse d'un mélange d'esters...) ont montré que la sélectivité de l'attaque était différente de celle prévue au seul examen des coefficients de partage et des constantes cinétiques : en effet la phase réactionnelle s'appauvrit en espèce la plus réactive du fait de la limitation par le transfert, ce qui accroît la réactivité apparente des autres espèces.

Dans le cas qui nous intéresse ici, qui est celui des réactions gaz-liquide, des travaux récents ont mis en évidence des effets variés du transfert de matière sur la sélectivité suivant le schéma cinétique de la réaction.

Dans une première partie, après un rappel des lois de la cinétique physique à une interface gaz-liquide en absence ou en présence d'une réaction chimique, nous étudierons le mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité pour le seul schéma suivant, car il est celui des réactions d'oxydation :



Nous chercherons en particulier les conditions dans lesquelles cette influence peut avoir lieu.

Dans une deuxième partie, nous étudierons expérimentalement l'oxydation d'un hydrocarbure, le cyclododécane, en vue de préciser sa cinétique et de voir si les conditions de transfert de matière influencent la sélectivité.

Dans une troisième partie, nous analyserons l'influence du transfert de matière sur la vitesse de réaction et nous préciserons les caractéristiques du passage d'une réaction en régime cinétique à une réaction en régime diffusionnel.

Dans une quatrième partie, nous chercherons à cerner le mécanisme cinétique de la réaction et ses influences sur la sélectivité.

Dans une cinquième partie enfin, nous ferons le bilan de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité dans les réactions d'oxydation en phase liquide des hydrocarbures.

En conclusion, nous dégagerons les critères qui permettront de prévoir l'influence du transfert d'oxygène sur la réaction.

P R E M I E R E P A R T I E

[illegible]

Mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité dans les réactions gaz-liquide

I - TRANSFERT DE MATIERE A UNE INTERFACE GAZ-LIQUIDE -

=====

I.1. - Transfert sans réaction chimique

Soit une molécule A au sein d'un milieu. Cette molécule peut migrer grâce à la conjugaison de divers phénomènes :

- Le mouvement d'ensemble du milieu dans lequel elle se trouve.

- Des mouvements tourbillonnaires macroscopiques si l'écoulement du fluide est turbulent.

- La diffusion moléculaire, régie par les lois de la diffusion ou lois de Fick :

$$(N_A)_x = - D_A \frac{\partial (A)}{\partial x} \quad \text{1ère loi de Fick}$$

où : D_A - diffusivité de A dans le milieu considéré

(A) - concentration de A dans un élément de fluide

$(N_A)_x$ - flux de l'espèce A dans une direction donnée.

En faisant un bilan sur une tranche élémentaire de fluide rapportée à un système d'axes, pendant un court intervalle de temps, on obtient à partir de la loi précédente :

$$D_A \nabla^2 (A) = \vec{u} \cdot \nabla (A) + \frac{\partial (A)}{\partial t} \quad \text{2ème loi de Fick}$$

où : u vecteur vitesse du fluide au point considéré

t temps

∇ opérateur nabla.

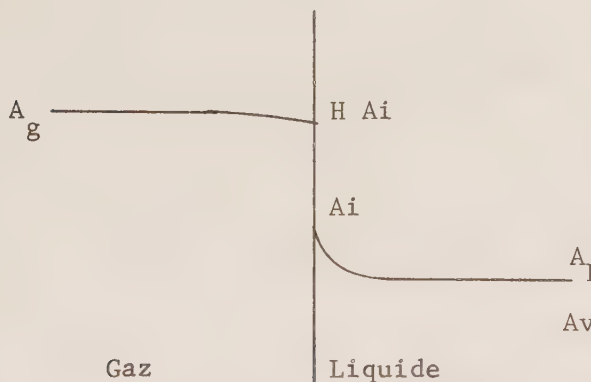
A l'interface gaz-liquide, on considère que le passage d'une espèce A du sein de la phase gazeuse au sein de la phase liquide est la somme de trois phénomènes :

- Une diffusion de A du sein du gaz vers l'interface.
- Une adsorption équilibrée sur l'interface.
- Une diffusion de A de l'interface vers le sein du liquide.

En considérant un flux unidirectionnel perpendiculaire à l'interface, la 1ère loi de Fick donne :

$$N_A^\circ = -D_A \frac{\partial A}{\partial x} \text{ interface}$$

On définit les coefficients de transfert K_L° , K_G° et K° par les formules suivantes :



$$N_A^\circ = K_L^\circ (A_i - A_L)$$

$$N_A^\circ = K_G^\circ (A_G - H A_i)$$

$$N_A^\circ = K^\circ (A_G - H A_L)$$

Avec $\frac{1}{K^\circ} = \frac{1}{K_G^\circ} + \frac{H}{K_L^\circ}$

Les concentrations sont définies sur le schéma ci-dessus, H est la constante de Henry (sans dimension) qui exprime que à l'interface l'équilibre des concentrations est réalisé, l'exposant $^\circ$ rappelle que le transfert est purement physique.

On emploiera souvent aussi :

$$N_A^{\circ} = K_L^{\circ} a (A_i - A_L)$$

où : a aire interfaciale par unité de volume

N_A° flux molaire rapporté à l'unité de volume, directement accessible à l'expérience.

Les valeurs de la diffusivité sont en général 10^3 fois plus grandes dans la phase gazeuse que dans la phase liquide. D'autre part la solubilité du gaz dans le liquide est faible, ce qui entraîne que la force motrice disponible pour la diffusion dans le liquide l'est également.

On considère donc souvent que toute la résistance au transfert provient de la phase liquide et on n'écrit plus que :

$$N_A^{\circ} = K_L^{\circ} (A_i - A_L)$$

A_i étant alors la concentration en équilibre avec la concentration dans la phase gazeuse.

Ce sera le cas dans cette étude.

Le problème du transfert de matière à l'interface gaz-liquide sera résolu lorsqu'on pourra exprimer K_L° en fonction des divers paramètres géométriques, hydrodynamiques et physico-chimiques qui caractérisent le système.

Etant donné sa complexité, on ne dispose pour le moment que :

- de corrélations empiriques
- d'expressions théoriques obtenues en faisant de nombreuses hypothèses simplificatrices.

I.1.1. - Corrélations empiriques

La plus utilisée est celle due à SHERWOOD (38)

$$Sh = 2 + Sc^{\alpha} Re^{\beta}$$

où : $Sh = \frac{K_L^{\circ} l}{D}$ nombre de Sherwood s.d.

$Sc = \frac{\nu}{D}$ nombre de Schmidt s.d.

$Re = \frac{l v}{\nu}$ nombre de Reynolds s.d.

ν viscosité cinématique $L^2 T^{-1}$

D diffusivité $L^2 T^{-1}$

l, v longueur et vitesse caractéristique.

(Dans le cas de bulles de gaz circulant dans un liquide, l sera le diamètre d_B de la bulle et v sa vitesse de glissement par rapport au liquide).

La tentative d'une approche unifiée des problèmes de transfert de quantité de mouvement, de chaleur et de matière a amené la définition du facteur de Chilton-Colburn :

$$J_D = Sh \times Sc \times Re^{-1} = f(Re)$$

En général on a $\alpha = 0,33$ $\beta = 0,5$

Dans le cas de bulles de gaz dans un réacteur agité, une étude intéressante a été publiée par CALDERBANK (8).

Il distingue deux régimes :

- Celui des petites bulles ($d_B < 2,5 \text{ mm}$) qui se comportent comme des sphères rigides.

- Celui des grosses bulles ($d_B > 2,5 \text{ mm}$) dont l'interface peut être considérée comme étant élastique.

Dans les deux cas, le coefficient de transfert est indépendant de la taille des bulles et de leur vitesse, car les effets de ces deux facteurs se compensent.

CALDERBANKS écrit :

$$K_L^\circ \quad Sc^{2/3} = 0,31 \quad \cdot \left(\frac{\Delta \rho \, \nu \, g}{\rho} \right)^{1/3} \quad \text{pour les petites bulles}$$

$$K_L^\circ \quad Sc^{1/2} = 0,42 \quad \left(\frac{\Delta \rho \, \nu \, g}{\rho} \right)^{1/3} \quad \text{pour les grosses bulles}$$

où : g accélération de la pesanteur

ρ masse volumique du liquide

$\Delta \rho$ différence de masse volumique entre le liquide et le gaz.

Pour CALDERBANKS, l'agitation ne joue donc pas sur K_L° , si ce n'est en faisant passer d'un régime à l'autre.

Cette conclusion est contestée par un certain nombre d'auteurs, notamment HARRIOT (16). Pour lui, K_L° varie comme $(P/V)^{0,10}$, où (P/V) est la puissance volumique d'agitation.

L'imprécision des différentes déterminations expérimentales ne permet pas de conclure.

I.1.2. - Théories du transfert de matière à l'interface

Exprimer K_L° revient à intégrer les équations de Fick pour le cas considéré.

En effet si on connaît $A = f(x, t)$ on calcule facilement :

$$N_A'^{\circ} = - D_A \frac{\partial A}{\partial x} \quad \text{interface}$$

et donc :

$$K_L^\circ = \frac{N_A'^{\circ}}{A_i - A_L}$$

La solution analytique de ce problème n'est possible qu'en faisant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

A - Théorie du film (WHITMAN - 47 -)

On suppose que toute la résistance au transfert est localisée dans un film d'épaisseur δ à l'interface, film dans lequel le fluide est immobile, et que le régime stationnaire est atteint.

La deuxième équation de Fick s'écrit alors :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = 0 \quad \text{avec } A = A_i \text{ pour } x = 0$$
$$A = A_L \text{ pour } x = \delta$$

L'intégration est immédiate et donne finalement :

$$K_L^\circ = \frac{D}{\delta}$$

B - Théorie de la pénétration -

Cette théorie reprend l'idée de la diffusion turbulente.

On suppose que le transfert se fait au moyen de tourbillons

venus du sein du liquide qui séjournent un certain temps à l'interface, temps pendant lequel se fait l'absorption par diffusion moléculaire, puis disparaissent à nouveau au sein du liquide.

Le temps de séjour à l'interface est supposé suffisamment court pour que l'on puisse admettre que le tourbillon est d'épaisseur infinie.

Pendant le séjour à l'interface du tourbillon, on a :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{avec } t = 0 \quad x \geq 0 \quad A = A_L$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad A = A_i$$

$$t > 0 \quad x = \infty \quad A = A_L$$

Le calcul exige l'introduction d'une hypothèse supplémentaire sur la valeur du temps de séjour des tourbillons à l'interface.

HIGBIE (19) admet que tous les tourbillons ont le même âge θ lorsqu'ils disparaissent.

Dans ce cas l'intégration donne

$$K_L^\circ = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi \theta}}$$

DANCKWERTS (10) admet que la probabilité pour un tourbillon de disparaître de l'interface est indépendante de son âge. Les temps de séjour obéissent alors à une fonction de distribution de la forme

$$(t) = s e^{-s t}$$

où s est la fréquence moyenne de renouvellement de l'interface.

$$\text{On a alors} \quad K_L^\circ = \sqrt{D_A s}$$

C - Théorie du film - pénétration -

TOOR et MARCHELLO (41) et HUANG et KUO (22) estiment que, dans le cas de films minces de liquide (contacteurs à parois mouillées ou à garnissages notamment), l'hypothèse de tourbillons d'épaisseur infinie est abusive.

Ils reprennent le traitement de DANCKWERTS mais avec les nouvelles conditions aux limites

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \gg 0 & A = A_L \\ t > 0 & x = 0 & A = A_i \\ t > 0 & x = \delta & A = A_L \end{array}$$

On considère donc ici que le transfert a lieu dans un film, mais par un phénomène de renouvellement de l'interface.

L'intégration donne :

$$K_L^o = \frac{\sqrt{D_A s}}{\text{th } \delta \sqrt{\frac{s}{D_A}}}$$

On voit que si la fréquence s est faible, on retrouve l'expression de la théorie du film

$$K_L^o = \frac{D_A}{\delta}$$

Si la fréquence s est élevée, on retrouve l'expression de DANCKWERTS

$$K_L^o = \sqrt{D_A s}$$

I.2. - Transfert suivi d'une réaction chimique

Soit r_A la vitesse de disparition de l'espèce A par réaction chimique dans l'unité de volume.

Un bilan matière sur une tranche élémentaire de fluide, perpendiculaire à l'axe choisi, donne à partir de la première loi de Fick :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} - r_A$$

A l'interface le flux molaire N_A est différent de N_A° dans les mêmes conditions. En effet la réaction chimique, en consommant l'espèce A accroît la force motrice du transfert

$$\frac{\partial A}{\partial x} \text{ interface} \leq \frac{\partial A}{\partial x} \text{ interface}$$

$$\text{Donc : } N_A \geq N_A^\circ$$

On définit cette accélération du transfert en écrivant que :

$$K_L = \phi K_L^\circ$$

ϕ sera appelé le facteur de réaction.

La réaction chimique peut donc accélérer le transfert. Bien entendu le transfert influence la réaction en limitant le flux du réactif A.

I.2.1. - Cas des réactions simples

C'est HATTA (18) qui le premier a fait un calcul du profil de concentration pour une réaction du premier ordre dans le cadre de la théorie du film.

On a donc dans ce cas :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = K_c A \quad \text{avec} \quad \begin{array}{ll} x = 0 & A = A_i \\ x = \delta & A = A_L \end{array}$$

L'intégration donne :

$$A = \frac{A_L \operatorname{sh}(\alpha x) + A_i \operatorname{sh} \alpha (\delta - x)}{\operatorname{sh}(\alpha \delta)}$$

$$\text{avec } \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{D_A}}$$

On en déduit le flux à l'interface :

$$N_A = -D_A \left(\frac{dA}{dx} \right)_{\text{interface}} = D_A \frac{A_i \operatorname{ch}(\alpha \delta) - A_L}{\operatorname{sh}(\alpha \delta)}$$

$$\text{Ou encore : } N_A = \frac{\alpha D_A}{\operatorname{th}(\alpha \delta)} \left(A_i - \frac{A_L}{\operatorname{ch}(\alpha \delta)} \right)$$

$$\text{Le nombre sans dimension } \alpha \delta = \sqrt{\frac{K_c}{D_A}} \times \frac{D_A}{K_L^\circ} = \frac{\sqrt{K_c D_A}}{K_L^\circ}$$

sera appelé nombre de Hatta (Ha).

$$\text{On voit alors que : } N_A = \frac{Ha}{\operatorname{th} Ha} K_L^\circ \left(A_i - \frac{A_L}{\operatorname{ch} Ha} \right)$$

Donc le facteur de réaction sera

$$\phi = \frac{Ha}{th Ha}$$

De l'expression de $A = f(x)$ trouvée, on pourra encore déduire la fraction F de l'espèce A qui atteint le sein du liquide

$$F = \frac{\left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=\delta}}{\left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=0}} = \frac{A_L ch Ha - Ai}{A_L - Ai ch Ha}$$

Le cas d'une réaction du deuxième ordre, toujours dans le cadre de la théorie du film, a été traité par VAN KREVELEN et HOFTYJZER (43).

On a dans ce cas :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = K_c A B \quad \text{avec } x=0 \quad A = A_i \quad \frac{dB}{dx} = 0$$

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = K_c A B \quad x=\delta \quad A = A_L \quad B = B_L$$

Ce système a été résolu numériquement en faisant intervenir les paramètres :

$$\frac{\sqrt{K_c D_A B_L}}{K_L^\circ} \quad \text{que nous appellerons encore nombre de}$$

Hatta par extension et

$$\phi_{lim} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_L}{A_i}$$

On obtient la solution sous forme d'un réseau de courbes (figure 1.1)

$$\phi = f(Ha, \phi_{lim})$$

Si on examine ce réseau de courbes, on voit que :

- Pour les faibles valeurs de Ha : $\phi = 1$. C'est le régime cinétique. La vitesse d'absorption de A n'est pas accrue par la réaction chimique.

- Pour les fortes valeurs de Ha : $\phi \gg 1$. Deux cas sont alors à considérer :

a) ϕ_{lim} est faible : $\phi \longrightarrow \phi_{lim}$.

Le transfert atteint un maximum, ainsi que la vitesse de réaction chimique qui est alors limitée par le transfert. On est en régime diffusionnel.

b) ϕ_{lim} est grand, c'est à dire que l'on a un grand excès de B par rapport à A. On a alors une réaction du pseudo premier ordre et l'on retombe sur la solution de Hatta

$$\phi \longrightarrow Ha$$

La solution de VAN KREVELEN et HOFTYJZER a été généralisée par HIKITA et ASAI (12) à une réaction d'ordre quelconque

$$r = K_{m,n} A^m B^n$$

à condition de prendre :

$$Ha = \sqrt{\frac{2}{m+1} K_{m,n} A_i^{m-1} B_L^n D_A} / K_L^\circ$$

Des expressions du facteur de réaction ont été données dans le cadre de la théorie de la pénétration et du film - pénétration. Elles conduisent à des valeurs numériques sensiblement égales à celles que donnent les expressions de Hatta, Van Krevelen ou Hikita et Asai.

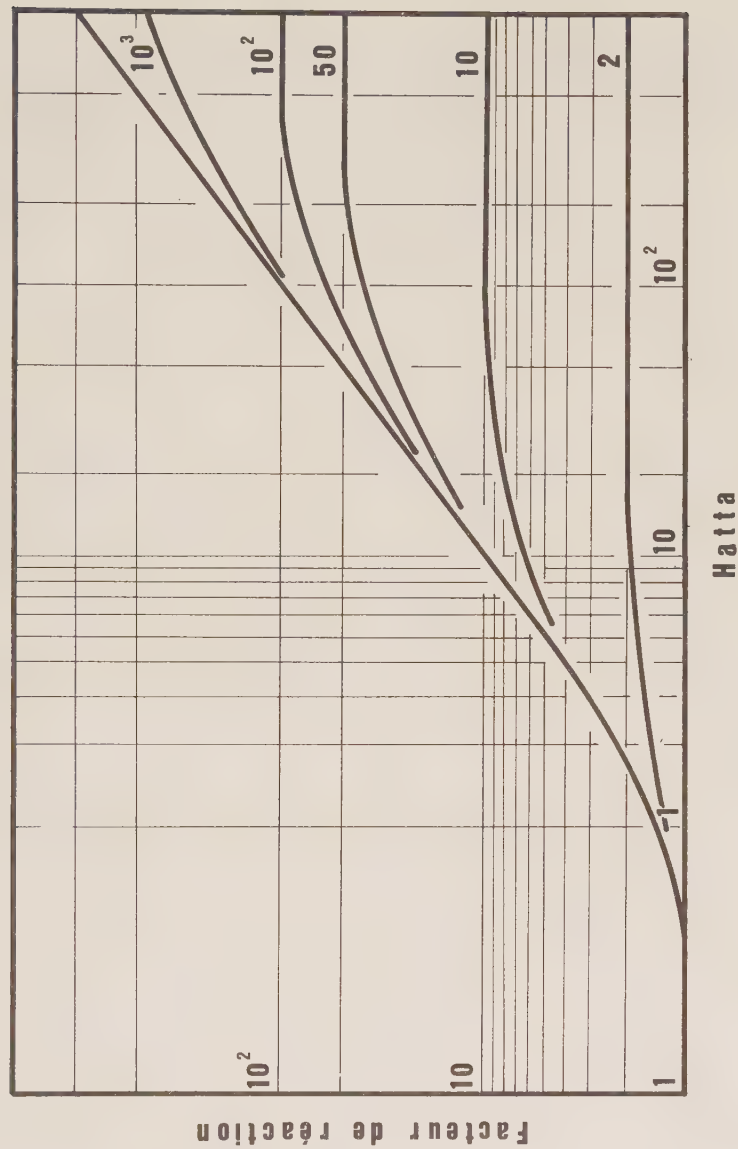


Fig 1 - 1 Cas des réactions simples
Solutions de VAN KREVELEN - HOFTYJZER

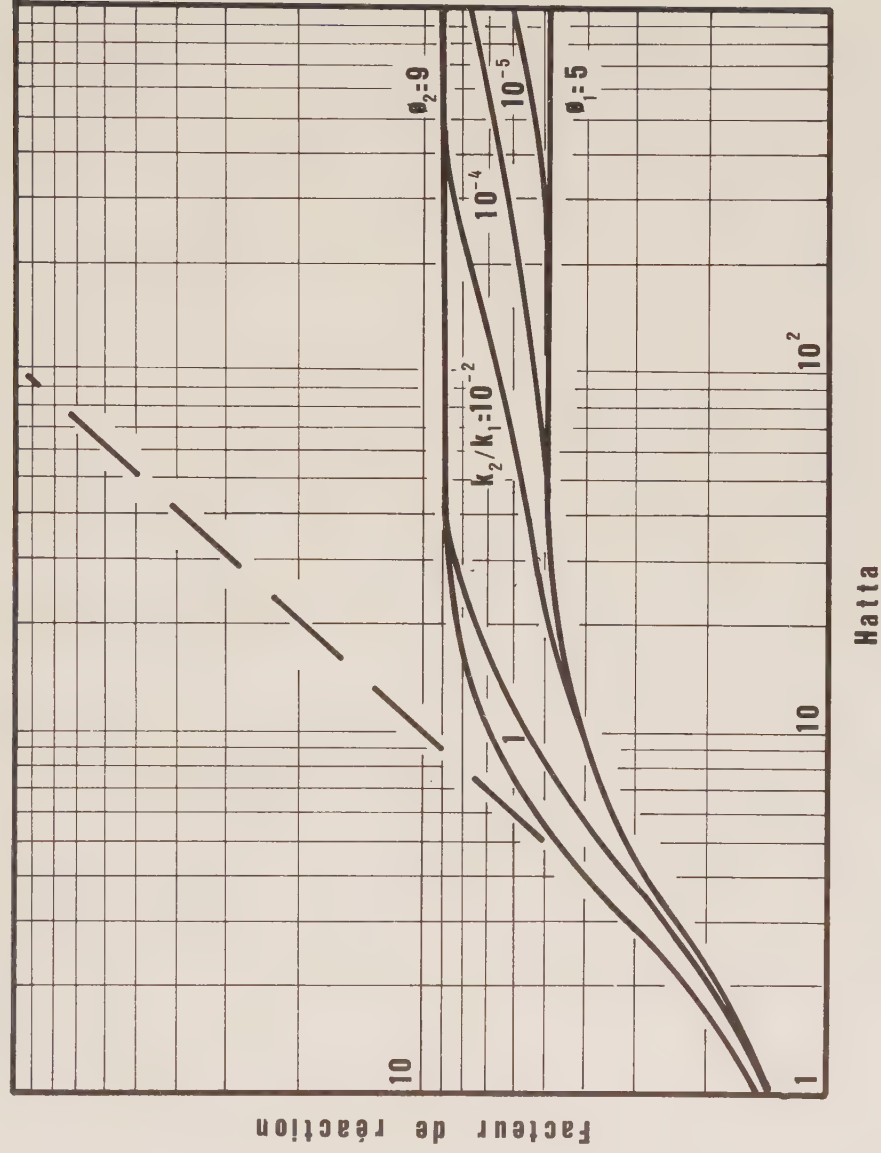


Fig1-2 Cas des réactions consécutives
Solutions de KOBAYASHI et al. ($D_A/D_B \cdot B_L/A_1 = 4$)

Nous n'utiliserons donc que la théorie du film pour exprimer quantitativement les phénomènes de transfert de matière suivi d'une réaction chimique.

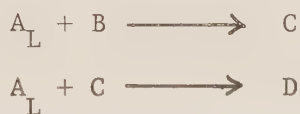
I.2.2. - Cas des réactions consécutives

Le cas où l'espèce A, après son transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide, participe à des réactions complexes a été peu étudié.

Il existe seulement quelques travaux, portant essentiellement sur les réactions équilibrées. (14), (23), (37).

L'étude concernant le schéma qui nous intéresse ici a été faite récemment par ONDA, SADA, KOBAYASHI et FUJINE (26).

Ces auteurs reprennent le calcul de VAN KREVELEN et HOFTYJZER en tenant compte des deux réactions



La résolution numérique donne un réseau de courbes (figure 1.2.) :

$$\phi = f \left(Ha, 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_L}{Ai}, 1 + \frac{2D_B}{D_A} \frac{B_L}{Ai}, \frac{K_L}{K_1} \right)$$

où : Ha nombre de Hatta généralisé par HIKITA et ASAI

$$1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_L}{Ai} = (\phi_{lim})_1 \text{ pour la réaction } A_L + B \longrightarrow C$$

$$1 + \frac{2D_B}{D_A} \frac{B_L}{Ai} = (\phi_{lim})_2 \text{ pour la réaction } 2A_L + B \longrightarrow D$$

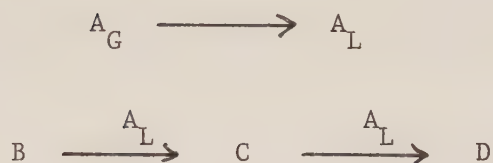
Nous voyons sur ce réseau de courbes que pour $\frac{K_2}{K_1} \gg 1$ on est déjà très près du facteur de réaction que l'on obtiendrait pour la seule réaction :

$$2A_L + B \longrightarrow D$$

II - INFLUENCE DU TRANSFERT DE MATIERE SUR LA SELECTIVITE - =====

II.1. - Généralités

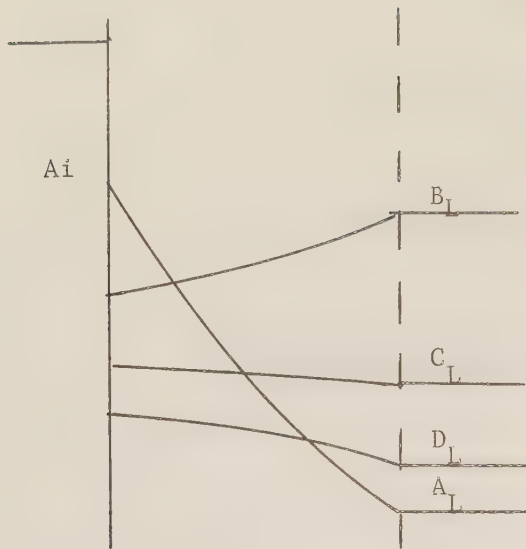
Nous rappelons que nous avons limité l'étude au schéma suivant :



L'espèce A diffuse de la phase gazeuse vers la phase liquide, réagit avec B pour donner C, puis avec C pour donner D.

Le produit intéressant de la réaction sera C, que l'on cherchera à obtenir avec le maximum de sélectivité.

Examinons ce qui se passe dans le film à l'interface, c'est à dire dans une zone où les concentrations sont à la fois régies par la diffusion et par la réaction chimique.



A diffuse du gaz vers le film où il réagit. Une fraction plus ou moins grande atteint le sein du liquide.

B diffuse du liquide vers le film où il disparaît par réaction

D formé dans le film plus vite qu'au sein du liquide diffuse vers celui-ci.

Enfin C se forme et disparaît dans le film plus vite qu'au sein du liquide. Sa vitesse de formation est supérieure ou au moins comparable à sa vitesse de disparition, sinon il ne s'accumulerait pas et la sélectivité serait nulle.

Donc C diffuse du film vers le liquide.

La sélectivité instantanée dépend du rapport entre les concentrations de B et de C.

Dans le film elle sera donc inférieure à ce qu'elle est au sein du liquide, puisque en tout point du film :

$$\begin{array}{ccc} B & \leq & B_L \\ C & \geq & C_L \end{array}$$

La sélectivité globale de la réaction pourra donc être affectée par ce phénomène.

Elle le sera d'autant plus que les vitesses d'apparition ou de disparition des espèces par réaction chimique seront élevées par rapport aux vitesses de diffusion.

En effet on aura alors dans le film deux phénomènes :

- La concentration B sera de plus en plus faible, donc la sélectivité aussi.

- L'espèce A sera de plus en plus entièrement consommée dans le film, c'est à dire que la sélectivité globale va tendre à devenir celle obtenue dans le film.

II.2. - Vérification expérimentale et calcul de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité

La première influence du transfert de matière sur la sélectivité a été signalée par STEEMAN, KAARSEMAKER et HOFTYJZER (39).

Ces auteurs font l'étude au stade pilote d'un système de réacteurs étagés pour l'oxydation du cyclohexane et ils étudient en particulier l'influence de l'agitation sur la sélectivité en cyclohexanol plus cyclohexanone. Ils trouvent que la sélectivité est d'autant plus faible que l'agitation est plus énergique : la perte de sélectivité ne dépasse cependant pas 3 % lorsqu'on passe du réacteur non agité mécaniquement (agitation par le gaz) au réacteur agité par turbine .

Cette évolution peut sembler paradoxale, puisque à une meilleure agitation devrait correspondre un meilleur transfert, donc une meilleure sélectivité.

Mais il faut considérer le mécanisme d'action de la turbine en milieu diphasique : non seulement elle crée des courants de circulation dans le réacteur, mais elle provoque un cisaillement des bulles de gaz, donnant des bulles d'autant plus petites que la vitesse en bout de pales est grande.

A la suite de CALDERBANK , comme il a été vu plus haut, et de GRASSMAN (15), STEEMAN et al. considèrent que les coefficients de transfert sont beaucoup plus faibles dans le cas de bulles de petits diamètres : leur interface semble posséder une "rigidité" supérieure à celles de bulles de plus grande dimension.

Ceci peut se traduire en termes de la théorie du renouvellement de l'interface, en disant que la fréquence de renouvellement décroît rapidement avec la taille des bulles.

Cette influence de la taille des bulles sur la sélectivité a été aussi signalée par un brevet concernant des réactions d'oxydation (48) et par des travaux de NAGATA sur la chloration du para-crésol(32).

La conversion étant fonction du facteur K_L° a, STEEMAN a donc été amené à définir une taille optimale de bulle pour obtenir une bonne sélectivité tout en maintenant une utilisation acceptable du réacteur.

Cette taille d'après le brevet mentionné, correspondrait à un diamètre de 5 mm environ, et pour NAGATA à un diamètre supérieur à 2,5 mm.

A propos de l'étude de STEEMAN, on doit noter que :

- Le gaz est pratiquement entièrement épuisé en oxygène dans le réacteur. Ceci peut avoir une grosse influence sur le mécanisme de la réaction.

- La quantité d'oxygène absorbée (1 mole/litre de réacteur/heure) ne semble pas supérieure à celle qui serait absorbée par transfert non suivi d'une réaction chimique, la concentration au sein du liquide étant nulle. On a donc un facteur de réaction voisin de 1, donc un nombre de Hatta inférieur à 1.

Une autre mise en évidence expérimentale de l'influence de transfert sur la sélectivité a été faite par VESELOV, SIPEEVA (44), également pour des réactions d'oxydation.

Dans l'oxydation d'une huile de synthèse (synthèse Fisher - Tropsch) dans une colonne à bulles, ils trouvent qu'un accroissement de la vitesse linéaire d'injection du gaz favorise la formation d'alcools au détriment des cétones et des acides. L'écart est de 2 à 3 % lorsqu'on triple la vitesse linéaire du gaz.

On ne peut rien dire sur les sélectivités, les conversions n'ayant pas été mesurées.

Une étude plus complète a été faite par VAN DE VUSSE (42).

Cet auteur étudie expérimentalement la chloration du n-décane dans un réacteur travaillant à 100° C et pouvant être agité ou non.

Le n-décane est employé pur ou dilué à raison de 10 à 20 % dans du 1-2 dichlorobenzène.

Ces expériences montrent que :

- Lorsque le n-décane est employé pur, pour une même conversion, la sélectivité est légèrement plus faible en régime non agité qu'en régime agité.

- Lorsque l'on dilue le n-décane, pour une conversion et une agitation données, la sélectivité est nettement plus faible que dans le cas précédent.

- Lorsque le n-décane est dilué, l'influence de l'agitation sur la sélectivité est beaucoup plus forte que lorsque le n-décane est pur : la sélectivité croît avec l'agitation.

Pour interpréter théoriquement ces résultats, VAN DE VUSSE suppose que le schéma réactionnel est simple :



et que les deux réactions sont d'ordre deux :

$$\begin{aligned} r_1 &= K_1 A B && \text{avec A chlore} \\ & && B \text{ n-décane} \\ r_2 &= K_2 A C && C \text{ n-monochlorodécane} \end{aligned}$$

Il reprend les courbes de VAN KREVELEN - HOFTYJZER

$\phi = (Ha, \phi \lim)$ et distingue qualitativement plusieurs cas :

a) Si $Ha < 0,5$ on est en régime cinétique :

La réaction a lieu au sein du liquide. Le transfert de matière n'a donc aucune influence sur la sélectivité (Zone I).

b) Si $Ha > 2$, deux cas sont alors à considérer :

$$\alpha) \quad \phi \lim \geq Ha$$

On se trouve en présence d'un excès de B, donc pratiquement dans le cas d'une réaction du pseudo - premier ordre par rapport à A. Le profil de concentration de B n'est pratiquement pas altéré par la réaction. On peut considérer que dans tout le film $B \simeq B_L$.

L'influence de la diffusion sur la sélectivité sera donc négligeable (Zone II).

C'est dans cette zone que VAN DE VUSSE estime être quand il travaille avec le n-décane pur.

$$\beta) \quad \phi \lim < Ha$$

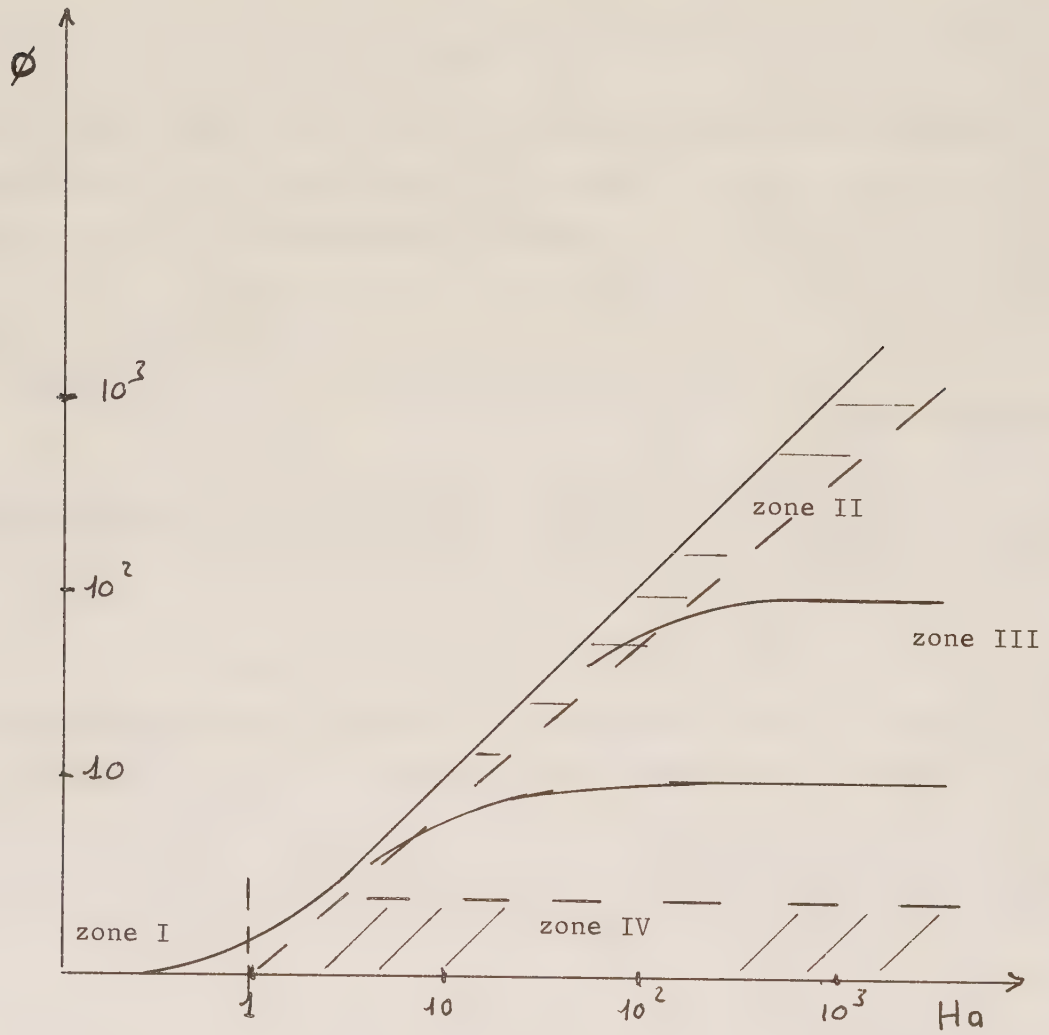
Dans ce cas la réaction a lieu dans le film et il existe de forts gradients de B et C au voisinage de l'interface. Il y a une influence du transfert de matière sur la sélectivité et cette influence est d'autant plus grande que B_L/Ai décroît. (Zone III). C'est dans cette zone que se trouve VAN DE VUSSE lorsqu'il dilue le n-décane.

On peut reprocher à VAN DE VUSSE de ne pas avoir étudié le cas où $\phi \lim$ est très faible devant Ha .

Dans ce cas l'espèce A se trouve en excès par rapport à B et n'est pas toute consommée dans le film. La réaction peut alors se poursuivre au sein du liquide et il faut ajouter les effets d'une sélec-

tivité homogène au sein du liquide à ceux d'une sélectivité hétérogène dans le film (zone IV).

Nous avons reporté les différentes zones décrites sur un graphique $\phi = f(Ha, \phi_{lim})$



Quantativement, VAN DE VUSSE reprend les hypothèses de la théorie du film :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = r_1 + r_2 \quad \text{avec les conditions aux limites}$$

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = r_1 \quad x = 0, A = A_i, \frac{dB}{dx} = \frac{dC}{dx} = 0$$

$$D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = r_2 - r_1 \quad x = \delta, \frac{dA}{dx} = 0 \quad B = B_L \quad C = C_L$$

Pour un couple donné (B_L, C_L) , il résoud les équations ci-dessus au moyen d'une calculatrice analogique.

$$\text{Il en tire la valeur de } \frac{d C_L}{d B_L} = \frac{\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=\delta}}{\left(\frac{dB}{dx} \right)_{x=\delta}}$$

En recommençant la résolution pour diverses valeurs de B_L et C_L , il trouve que la relation qui lie $\frac{d C_L}{d B_L}$ et B_L et C_L est de la forme

$$\frac{d C_L}{d B_L} = \alpha \frac{C_L}{B_L} - \beta$$

Ce qui donne par intégration, avec les conditions initiales $B_L = 1, C_L = 0$

$$\frac{1 - \alpha}{\beta} C_L = \frac{\alpha}{B_L} - B_L$$

VAN DE VUSSE calcule alors $C_L = f(B_L)$, c'est à dire les paramètres α et β pour diverses valeurs de variables indépendantes

$$\delta \sqrt{\frac{K_1 A_i}{D_A}}, \text{ Ha, } \delta \sqrt{\frac{K_1 B_L}{D_A}}, \frac{A_i}{(B_L)_0} \text{ et } \frac{K_2}{K_1}.$$

Dans le cas d'une réaction homogène, on remarque que l'on a :

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \quad \beta = 1$$

puisque la sélectivité instantanée s'écrit $s = 1 - \frac{K_2}{K_1} \frac{AC}{AB}$

$$\text{Donc : } \left(1 - \frac{K_2}{K_1} \right) C_L = B_L^{K_2 / K_1} - B_L$$

Pour des valeurs données des paramètres $\frac{K_1 A_i}{D_A}$, Ha

A_i/B_L et K_2 / K_1 on peut donc construire les courbes $C_L = f(B_L)$ pour la réaction hétérogène et la réaction homogène correspondante.

Ceci permet en particulier à VAN DE VUSSE d'étudier l'influence de $(B_L)_{\text{init}}/A_i$ sur la sélectivité maximale.

VAN DE VUSSE constate un bon accord entre les valeurs ainsi calculées et ses valeurs expérimentales, le cas du réacteur bien agité étant assimilé au cas de la réaction homogène.

C'est en se servant de la théorie du renouvellement de l'interface avec les hypothèses de Higbie que INOUE et KOBAYASHI (24) interprètent l'influence du transfert de matière sur la sélectivité.

Ils effectuent la chloration du para-crésol dans un réacteur pouvant être agité ou non. Le para-crésol est mis en solution de concentration variable dans du tétrachlorure de carbone (0,5 à 4,77 moles/litre).

Leur expérimentation montre que :

- La sélectivité croît légèrement avec l'agitation pour les solutions concentrées, tout en restant très inférieure à celle obtenue en régime homogène.

- En solution très diluée la sélectivité est beaucoup plus forte pour une agitation donnée que dans le cas précédent. Lorsque l'agitation augmente, on se rapproche très vite des valeurs homogènes.

L'influence de la dilution est donc ici contraire à celle observée par VAN DE VUSSE.

Pour interpréter ces résultats, INOUE et KOBAYASHI font plusieurs hypothèses :

- La zone réactionnelle est divisée en deux parties, à savoir un film à l'interface et le sein du liquide. La réaction chimique a lieu dans les deux zones.

- Le transfert de matière a lieu suivant les hypothèses de Higbie sur le renouvellement de l'interface.

- Le film est saturé en espèce A (ici le chlore).

- Les réactions sont d'ordre deux.

Pendant le temps θ de séjour d'un tourbillon à l'interface on peut écrire :

$$\text{Dans le film} \quad \left| \begin{array}{l} \frac{dB}{dt} = - K_1 A_i B \\ \frac{dC}{dt} = K_1 A_i B - K_2 A_i C \end{array} \right.$$

Et au sein du liquide

$$\left| \begin{array}{l} \frac{dB}{dt} = - K_1 A_L B \\ \frac{dC}{dt} = K_1 A_L B - K_2 A_L C \end{array} \right.$$

Lorsque le tourbillon disparaît et est remplacé par un tourbillon frais, il y a homogénéisation des concentrations du film et du liquide. Puis à nouveau réaction et homogénéisation.

Appelons $B_{n,0}$, $C_{n,0}$ les concentrations de B et C au début du $n^{\text{ième}}$ cycle, $B_{n,\theta}$, $C_{n,\theta}$ les concentrations de B et C en fin de cycle.

L'homogénéisation des concentrations entre le film et le liquide se traduit par le bilan-matière.

$$B_{n,0} = \frac{1}{V} \left[V_F (B_{n-1,\theta})_{\text{film}} + V_L (B_{n-1,\theta})_{\text{liquide}} \right]$$

$$C_{n,0} = \frac{1}{V} \left[V_F (C_{n-1,\theta})_{\text{film}} + V_L (C_{n-1,\theta})_{\text{liquide}} \right]$$

V , V_F et V_L étant les volumes du réacteur, du film et du liquide homogène.

Or $B_{n-1,\theta}$ $C_{n-1,\theta}$ peuvent être déduits de $B_{n-1,0}$ et $C_{n-1,0}$ par intégration pendant le temps θ des expressions cinétiques ci-dessus, respectivement dans le film et dans le liquide.

On a donc la possibilité de calculer $B_n, 0$ et $C_n, 0$ en fonction de $B_{n-1,0}$ et $C_{n-1,0}$. De proche en proche on peut donc calculer la conversion et la sélectivité.

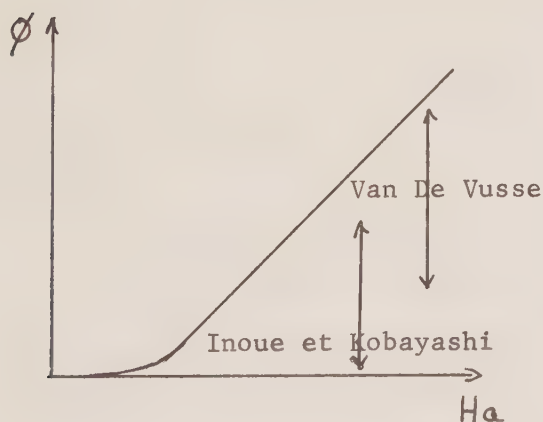
INOUE et KOBAYASHI ont fait numériquement ce calcul pour diverses valeurs de θ , et ils trouvent que la sélectivité décroît lorsque θ augmente, c'est à dire lorsqu'on agite moins.

Par comparaison avec les résultats expérimentaux, ils déterminent que :

$$K_L^0 = \sqrt{\frac{D}{\pi \theta}} \quad \text{varie comme } (P/V)^{0,10}$$

Donc leurs résultats ne sont pas en accord avec les travaux de CALDERBANK, mais avec ceux de HARRIOT.

INOUE et KOBAYASHI expliquent l'influence du solvant en faisant remarquer que aux faibles dilutions (B_L/A_i faible), la plus grosse partie de la réaction a lieu au sein du liquide, donc en milieu homogène du fait que A est proportionnellement peu consommé dans le film.



Les deux interprétations du rôle du solvant chez VAN de VUSSE et INOUE et KOBAYASHI ne sont donc pas contradictoires. En se reportant aux courbes de VAN KREVELEN et HOFYJZER, on voit que les deux domaines d'études sont complémentaires.

NAGATA, HASHIMOTO, TERAMOTO et NAGAYASU (30) reprennent les travaux de VAN DE VUSSE, mais en tenant à la fois de la réaction dans le film et de la réaction au sein du liquide.

Une solution analytique est donnée pour une réaction d'ordre 0 par rapport au gaz et 1 par rapport aux autres espèces, la réaction ayant lieu dans un réacteur semi-discontinu ou dans un réacteur continu agité.

Ces solutions distinguent trois régimes :

a) La vitesse de réaction est lente ; une partie du gaz atteint le sein du liquide, ce qui permet à la réaction de s'y poursuivre.

b) La réaction est plus rapide et la concentration de A devient nulle à la fin du film. Il n'y a donc plus de réaction au sein du liquide.

c) La réaction est très rapide et tout le gaz est épuisé avant la fin du film.

Le calcul permet de prévoir l'influence sur la sélectivité de trois paramètres :

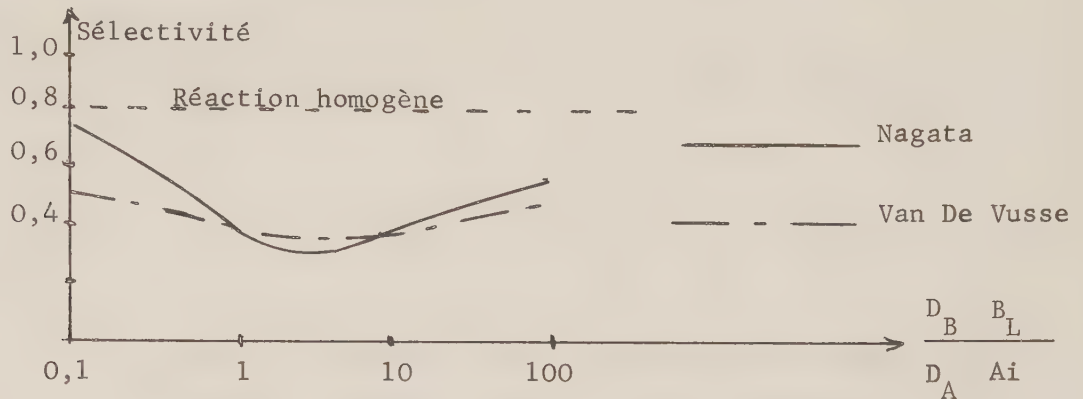
- Le rapport des constantes cinétiques K_1/K_2

- Le nombre de Hatta

- Le rapport $\phi_{lim} = 1 + \frac{D_B B_L}{D_A A_i}$

NAGATA et al. reprennent leur calcul pour une réaction d'ordre ou par rapport à chacun des réactifs dans un réacteur semi-batch (31). Ils résolvent analytiquement le problème en faisant l'hypothèse simplificatrice que dans le film les composants B et C ont une concentration constante égale à leur concentration interfaciale.

Ils étudient la variation de la sélectivité en fonction du ϕ_{lim} et montrent que les conclusions de VAN DE VUSSE étaient pessimistes aux faibles valeurs de ce paramètre, comme on peut le voir sur les courbes ci-dessous.



VAN DE VUSSE en effet avait négligé la réaction au sein du liquide.

Pour confirmer leur calcul, NAGATA et al. effectuent la chloration du para-crésol dilué dans du tétrachlorure de carbone à des concentrations variables. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats calculés.

Enfin un autre auteur, HARRIOT (17) a donné un calcul simplifié en partant de la théorie du film.

Il fait les hypothèses suivantes :

- La valeur du facteur de réaction ϕ n'est pas modifiée par la présence d'une seconde réaction.

- On est dans une zone où l'on peut écrire que la vitesse de réaction est proportionnelle à $(B)^{1/2}$, ce qui entraîne :

$$\frac{B}{B_L} \approx \frac{\phi^2}{\phi}$$

ϕ' étant le facteur de réaction de la réaction du pseudo - premier ordre,
B la concentration moyenne dans le film.

Ceci ne sera valable que si ϕ est voisin de ϕ' .

On a équidiffusion entre le film et le sein du liquide et on néglige la diffusion de D.

$$\text{Donc } B_L - B \simeq C - C_L$$

Connaissant les valeurs de B_L et C_L on peut calculer B et C au moyen des graphiques de VAN KREVELEN et HOFSTADT, et ainsi la sélectivité instantanée dans le film et dans le liquide.

On peut remarquer que par hypothèses ($\phi \simeq \phi'$) HARRIOT se place dans une zone où l'influence du transfert sur la sélectivité est faible, ce qui limite la portée de son calcul.

II.3. - Conclusions en vue de l'étude entreprise

Des travaux antérieurs que nous venons d'exposer, nous pouvons dégager les idées suivantes :

a) Pour avoir une influence du transfert de matière sur la sélectivité il faudra :

- Un nombre de Hatta supérieur à 2, ce qui traduit qu'une part importante de la réaction aura lieu dans le film.

- Une valeur de $\phi_{lim} < Ha$, de façon à ce que la réaction ne soit pas pratiquement du pseudo - premier ordre.

b) La taille des bulles est un facteur important dans la mesure où l'on peut avoir un écart notable du coefficient de transfert.

c) L'agitation joue assez faiblement sur le coefficient de transfert, sauf si elle provoque le passage de bulles "rigides" à des bulles "élastiques".

Elle joue par contre sur l'aire interfaciale qu'elle contribue à créer.

$$\text{Or } N_A = \phi \ K_L^\circ \ a \ (A_i - A_L)$$

Donc pour une vitesse de réaction donnée, c'est à dire pour un flux volumique N_A donné, A_L va varier en même temps et dans le même sens que a .

La fraction de A consommée dans le film va varier, du fait de la variation de A_L , ainsi que le rapport des volumes film/liquide, du fait de la variation de a .

C'est essentiellement par ce mécanisme qu'une variation de l'agitation induira une variation de la sélectivité.

Mais on doit noter que les réactions d'oxydation obéissent à un schéma cinétique plus complexe que celui traité par VAN DE VUSSE, INOUE et KOBAYASHI ou NAGATA.

Il faudra donc vérifier si les conclusions sont transposables.

DEUXIEME PARTIE

— : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — :

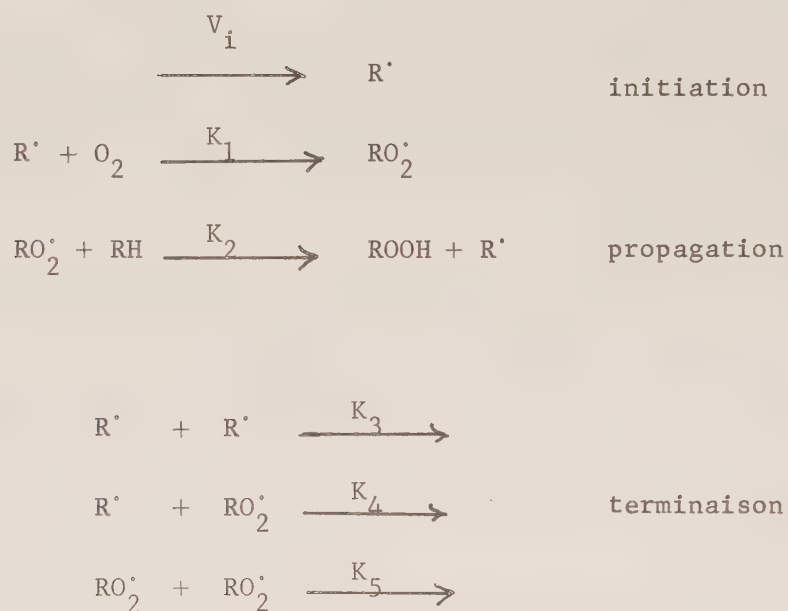
Oxydation du Cyclododécane

I - INTRODUCTION -
=====

I.1. - Mécanisme des réactions d'oxydation des hydrocarbures
en phase liquide

D'une façon générale, l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures est une réaction radicalaire autocatalytique dont la première étape est la formation d'un hydroperoxyde.

On a le schéma :



L'hydroperoxyde formé ROOH se redécompose à son tour en donnant des radicaux, donc en entretenant la chaîne cinétique.

Ce branchement dégénéré explique le caractère autocatalytique de la réaction.

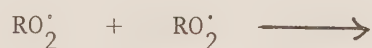
En admettant une concentration stationnaire en radicaux, la vitesse de la réaction s'écrit : (cf -12-)

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{K_2 (RH) \sqrt{V_i}}{\sqrt{2 K_5 + \frac{K_4 K_2}{K_1} \frac{(RH)}{O_2} + \frac{K_3 K_2^2}{K_1^2} \frac{(RH)^2}{(O_2)^2}}}$$

Le dénominateur traduit l'influence des réactions de recombinaison des radicaux.

Suivant la concentration en oxygène, un des mécanismes de recombinaison deviendra prépondérant.

- Aux fortes pressions d'oxygène, ce sera le mécanisme :



et la vitesse sera alors :

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{K_2 \sqrt{V_i}}{\sqrt{2 K_5}} (RH)$$

La réaction est d'ordre nul par rapport à l'oxygène.

-Aux faibles pressions d'oxygène,



devient prépondérant, entraînant la formation de goudrons.

On a alors :

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{K_1 (O_2) \sqrt{v_i}}{\sqrt{2 K_3}}$$

L'ordre devient 1 par rapport à l'oxygène.

Pour mesurer la réactivité d'un hydrocarbure vis à vis de l'oxygène, on définit son oxydabilité :

$$\omega = K_P / \sqrt{K_T}$$

K_P étant la constante de vitesse de l'étape prépondérante de propagation, K_T la constante de l'étape prépondérante de recombinaison des radicaux. Ici par exemple, dans le cas d'un excès d'oxygène

$$K_P = K_2 \quad K_T = 2 K_5$$

K_P sera d'autant plus élevé que le radical formé à l'issue de l'étape de propagation sera mieux stabilisé. Ce sera le cas en particulier lors de l'attaque d'un carbone en α d'un noyau benzénique ou d'une double liaison.

K_T sera essentiellement liée à des effets stériques.

La vitesse de la réaction sera donc :

$$v = -\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{K_P}{\sqrt{K_T}} v_i \quad (RH)$$

Or si on appelle K_d la constante de décomposition de l'hydroperoxyde

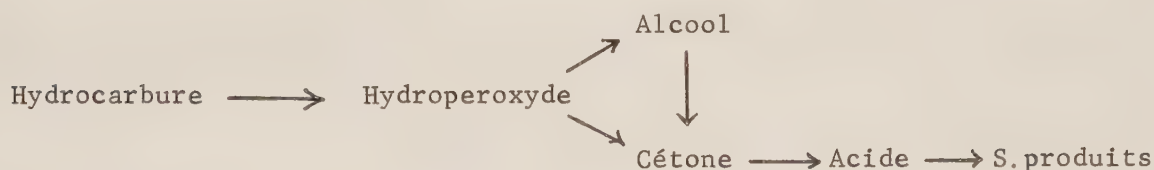
$$v_i \approx K_d \quad (ROOH)$$

Donc :

$$v = \frac{K_P}{\sqrt{K_T}} \sqrt{K_d (ROOH)} (RH)$$

On voit que la vitesse de réaction dépend non seulement de l'oxydabilité mais de la constante de décomposition de l'hydroperoxyde et de sa concentration.

D'autre part les produits primaires de la réaction sont eux mêmes oxydables. En effet on a le schéma général



Dès que la conversion atteint quelques pourcents, on a donc une oxydation compétitive entre l'hydrocarbure de départ et ses produits d'oxydation.

Cette cooxydation peut modifier très fortement la vitesse globale, en provoquant des transferts de chaîne et en modifiant les mécanismes de terminaison.

Nous voyons donc qu'il est assez difficile de comparer ou de reproduire des réactions d'oxydation, étant donné le nombre de paramètres qui y jouent un rôle.

I.2. - Choix du cyclododécane comme modèle

Nous avons choisi l'oxydation du cyclododécane pour plusieurs raisons :

a) Le cyclododécane étant un hydrocarbure saturé cyclique, chaque carbone présentera vis à vis de l'oxygène une réactivité égale. D'autre part les produits primaires de l'oxydation ne présenteront pas d'isomère.

Le schéma d'oxydation sera donc plus simple que celui d'un hydrocarbure à chaîne droite.

b) La tension de vapeur du cyclododécane est telle que nous pourrions réaliser l'oxydation à pression atmosphérique, donc dans un réacteur en verre. L'effet de paroi sera atténué et l'observation des conditions hydrodynamiques facilitée.

c) Enfin l'oxydation du cyclododécane a été relativement étudiée. Elle a en effet un intérêt industriel dans la synthèse du polyamide 12.

Le cyclododécane est obtenu à partir du butadiène. Celui-ci est trimérisé en cyclododécatriène sur catalyseur du type ZIEGLER-NATTA. Puis le cyclododécatriène est hydrogéné en cyclododécane.

L'oxydation en phase liquide du cyclododécane fournit comme premiers produits le cyclododécanol et la cyclododécanone, le cyclododécanol pouvant ensuite être transformé en cyclododécanone au moyen d'oxydants sélectifs ou par déshydrogénation.

La cyclododécanone est ensuite traitée par l'hydroxylamine pour donner l'oxime, qui subit une transposition de BECKMAN en donnant l' ω -dodécalactame ou lauryllactame.

Ce lactame est ensuite polymérisé en polyamide 12.

Il nous reste à voir si l'oxydation du cyclododécane peut constituer un modèle en vue de l'étude de l'influence du transfert de matière dans les oxydations d'hydrocarbures en phase liquide.

Nous avons vu dans la partie précédente que l'influence serait d'autant plus marquée que la vitesse de réaction serait élevée.

Dans le tableau I, nous avons regroupé les valeurs connues de l'oxydabilité et de la constante de décomposition de l'hydroperoxyde pour un certain nombre d'hydrocarbures réputés pour leur facilité à oxyder et pour le cyclododécane. (Valeurs calculées à partir des données d'EMANUEL (12), (13), REICH et STIVALA (35), MAYO (28) et de BERESIN (2) pour le cyclododécane.

Nous avons fait la comparaison des constantes de vitesse à 150° C, température de nombreuses réactions d'oxydation.

On peut voir que les constantes de vitesse de ces réactions d'oxydation sont voisines et que celles du cyclododécane ne s'écartent pas de la moyenne.

TABLEAU I

Hydrocarbure	Oxydabilité W mole $-\frac{1}{2} - 1 + \frac{1}{2} s^{-\frac{1}{2}}$	Cte de décomposition hydroperoxyde Kd s ⁻¹	W 150° C	Kd 150° C	$\sqrt{\frac{w}{Kd}}$ mole $-\frac{1}{2} - 1 + \frac{1}{2} s^{-\frac{1}{2}}$
Tétraline	5,59 e ~ 4500/RT	1,3 10 ¹¹ e - 29000/RT	0,027	1,6 10 ⁻⁴	3,41 . 10 ⁻⁴
Isopropylbenzène	59 e - 6700/RT	2,7 10 ¹² e - 30400/RT	0,021	6,68 10 ⁻⁴	5,42 10 ⁻⁴
Cyclohexane	0,79-10 ⁵ e - 12000/RT	1,2 10 ¹³ e - 34000/RT	0,054	4,21 10 ⁻⁵	3,50 . 10 ⁻⁴
Cyclododécane		0,90 10 ¹⁰ e - 26000/RT	0,050	1,23 10 ⁻⁵	1,75 10 ⁻⁴

I.3. - Travaux antérieurs sur l'oxydation du cyclododécane

L'oxydation en phase liquide du cyclododécane fait l'objet de nombreuses publications ou brevets.

En gros, trois procédés se dégagent :

- L'oxydation sans catalyseur.
- L'oxydation en présence de catalyseurs.
- L'oxydation suivant le procédé BASHKIROV, en présence d'acide borique. Celui-ci oriente la décomposition de l'hydroperoxyde et estérifie l'alcool formé, le soustrayant à l'oxydation ultérieure.

Mais quatre publications seulement ont fait l'étude cinétique de la réaction.

BASHKIROV et al. (1) font l'étude cinétique de la réaction effectuée en présence d'acide borique. Ils obtiennent une conversion de 35 % au bout de 5 heures et la sélectivité est alors de 80 %.

BROICH et GASEMANN (6) étudient l'accumulation de l'hydroperoxyde avec et sans acide borique. Cela leur permet de démontrer que l'acide borique joue un rôle dans la décomposition de l'hydroperoxyde.

CARRIERE (9) effectue l'oxydation en présence d'octanoate de cobalt.

Enfin BERESIN, BYKOVTCHEKOV, ZHAKARKIN et KORNEVA (2) à (5) font une étude de la cinétique et du mécanisme de la réaction en l'absence de catalyseur.

Ils donnent notamment :

- Une étude de l'accumulation des produits intermédiaires à 130, 140 et 150° C, l'oxydant étant l'air ou l'oxygène pur.

- Une étude de la décomposition thermique de l'hydroperoxyde.

- Une étude du mécanisme radicalaire de la réaction au moyen de la méthode d'inhibition.

Le réacteur employé est un barboteur sans agitation mécanique.

Dans chaque expérience 18 g de cyclododécane sont soumis à l'oxydation et les débits de gaz sont de 8 litres/heure avec l'oxygène et de 14 litres/heure avec l'air.

Les résultats obtenus montrent que :

- Le mécanisme de la réaction est bien conforme au mécanisme général exposé plus haut.

- La décomposition de l'hydroperoxyde n'est qu'en partie radicalaire.

- L'énergie d'activation de la réaction est de 26 Kcal/mole. Celle de la décomposition de l'hydroperoxyde de 28 Kcal/mole.

II - METHODES ANALYTIQUES ET EXPRESSION DES RESULTATS - =====

II.1. - Dosage des hydroperoxydes, acides et esters

Les hydroperoxydes sont dosés volumétriquement par iodo-
métrie, suivant la méthode proposée par KOKATNUR (27).

L'échantillon pesé est dissous dans du méthanol pur. On
ajoute un excès d'iodure de potassium et on acidifie le milieu par l'acide
acétique. On chauffe à reflux pendant dix minutes environ et on dose
l'iode dilué par le thiosulfate.

Cette méthode exige une détermination à blanc.

Les acides sont dosés potentiométriquement après mise en
solution de l'échantillon dans du méthanol.

Les esters sont dosés en dissolvant l'échantillon dans un
excès connu de potasse méthanolique. On chauffe à reflux pendant deux
heures et on dose la potasse qui n'a pas réagi. La quantité d'esters
formés est obtenue par différence entre cette détermination et le dosage
des acides sur le même échantillon.

II.2. - Dosage par chromatographie

Le cyclododécane qui n'a pas réagi, le cyclododécanol et la cyclododécanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Le dosage de ces produits a fait l'objet de quelques publications, qui s'intéressent surtout à la détermination des indices de rétention (33), (40), (45).

L'appareil utilisé est un INTERSMAT IGC 12 à détection par filaments.

La colonne est une colonne 1/8 de pouces de 2 mètres d'Emulphor O chargé à 12 % en poids sur Firebrick C 22, granulométrie 170-200 μ . Le gaz vecteur est l'hydrogène.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température colonne	:	200° C
Température injecteur	:	220° C
Température cellules	:	240° C
Débit H ₂	:	35 cc/mn
Courant cellule	:	165 mA

Les échantillons à doser sont mis en solution dans du benzène à raison de 0,3 g/cc environ. Un étalon interne est utilisé, le n-heptadécane. On injecte un microlitre par analyse et on utilise un intégrateur. Les produits d'étalonnage sont des produits ALDRICH.

Chaque échantillon est dosé plusieurs fois. Nous avons calculé l'erreur statistique commise. L'erreur moyenne est d'environ 3 %.

Nous donnons un chromatogramme type (Figure 2-1).

II.3. - Expression des résultats

Les concentrations sont exprimées en pourcent de la concentration de départ de cyclododécane.

De plus on fait les hypothèses suivantes :

- Tout l'oxygène actif dosé provient de l'hydroperoxyde de cyclododécyle.

- Le seul acide présent est l'acide 1-10 décane-dicarboxylique issu de l'oxydation de la cyclododécanone.

Les volumes d'oxygène absorbés sont exprimés en litres d'oxygène TPN par litre de liquide dans le réacteur.

La sélectivité considérée est la sélectivité en cyclododécanone plus cyclododécanol libre. En effet, étant donné la précision plus grande de la chromatographie et le fait qu'il s'agit d'une analyse de corps et non de fonction, il nous a paru préférable de ne tenir compte que du cyclododécanol libre pour comparer les sélectivités.

Cette simplification est justifiée par le fait que les concentrations d'esters sont toujours faibles jusqu'à 40 % de conversion au moins.

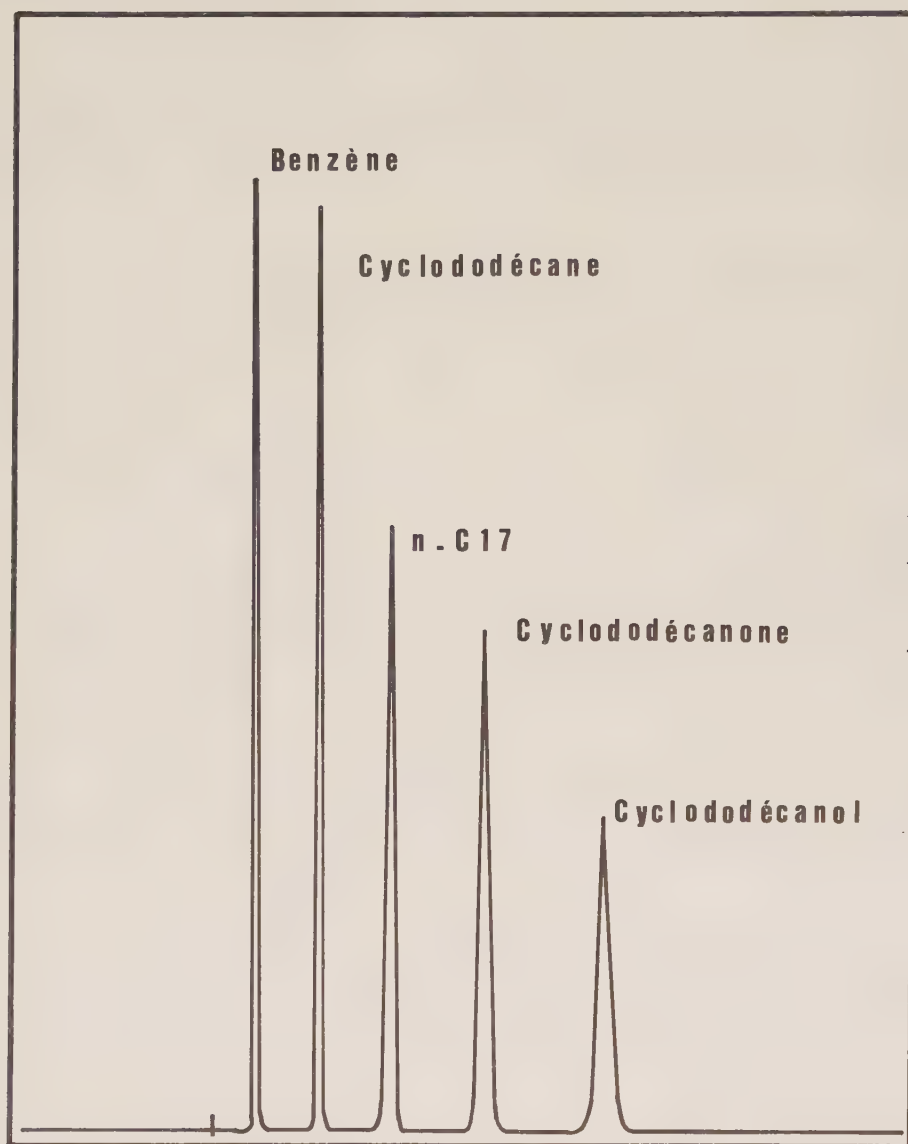


Fig 2-1 Chromatogramme type

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - =====

Etant donné leur caractère non dissociable, nous exposerons ici l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'oxydation du cyclo-dodécane.

Nous les analyserons ensuite suivant différents points de vue dans les parties suivantes.

III.1. - Plan de l'étude

D'après les travaux antérieurs, si nous examinons les différents facteurs qui peuvent jouer un rôle dans l'étude entreprise, nous pouvons distinguer :

a) Des facteurs cinétiques : constantes de vitesse, ordre des réactions, influence des initiateurs ou des inhibiteurs, température, pression partielle d'oxygène...

b) Des facteurs diffusionnels : aire interfaciale, diffusivités, tailles des bulles, agitation, homogénéité de la phase liquide, tension interfaciale, viscosité, solubilité de l'oxygène...

Un des premiers soins de l'étude expérimentale a été de réduire au maximum le nombre de facteurs ayant une influence.

Dans cet ordre d'idée toute l'étude a été faite dans un réacteur discontinu parfaitement agité.

Nous avons ainsi éliminé l'influence des gradients de concentration. D'autre part l'initiation de la réaction a été rendue plus facile et plus reproductible : on sait en effet qu'il est impossible de mener à bien une réaction d'oxydation sans un minimum de mélangeage, du fait de son caractère autocatalytique.

De plus nous avons pris soin de conserver constant un certain nombre de paramètres tels que :

- Débit total de gaz par unité de volume de réacteur.
- Diamètre de bulles : on aura toujours $d_B < 2,5$ mm, ce qui veut dire que l'on sera toujours en présence de bulles "rigides".
- Pression partielle d'oxygène : on travaillera à un faible taux d'épuisement du gaz.

Nous avons effectué trois groupes de manipulations :

- a) A 150° C, en réacteur fermé, à forte agitation par simple initiation thermique.
- b) A 130, 150, 160 et 175° C, en réacteur semi-discontinu agité, à plusieurs niveaux d'agitation avec initiation thermique.
- c) A 150, 175 et 210° C, en réacteur semi-discontinu agité, à plusieurs niveaux d'agitation et dans deux types de réacteurs, avec un catalyseur d'oxydation, le naphténate de cobalt.

III.2. - Etude cinétique en réacteur fermé

III.2.1. - Montage expérimental

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 2.2.

Il comprend :

A) - Un système d'alimentation en gaz.

Ce système se compose de deux bouteilles ballast T1 et T2 de 23 et 2,8 litres et d'un système de vannes qui permet :

- . De charger l'un ou l'autre des ballasts en oxygène pur.
- . De réaliser dans les ballasts des mélanges oxygène-azote en proportions quelconques.
- . D'envoyer de l'oxygène ou de l'azote en direction du réacteur.

Un manomètre de précision P11 permet de connaître le volume de gaz stocké dans un ballast.

Le gaz provenant du ballast en service peut être détendu au moyen d'une double détente PCV1 qui est suivie d'une vanne à pointeau FCV1 pour régler le débit et d'un rotamètre FI1.

Le ballast et toute la partie haute pression sont protégés par un clapet PSV1 taré à 150 bars. La partie aval de la double détente est protégée par un clapet PSV 2 taré à 10 bars.

B) - L'ensemble de mesure de l'oxygène absorbé.

Cet ensemble se compose :

- D'une burette à gaz thermostatée à 30° C dont on peut faire varier le volume au moyen de phtalate de butyle chassé par de l'air comprimé.

- D'un manomètre à mercure PI2 permettant de connaître la pression régnant dans le réacteur.

D) - Le réacteur

Il s'agit d'un réacteur en verre industriel de 1,5 litre de volume total monté sur contre-bride.

Son diamètre intérieur est de 120 mm.

Il est agité par une turbine RAYNERI centripète de 30 mm dont on peut faire varier la vitesse de façon continue de 0 à 2000 t/mn.

Le réacteur est thermostaté au moyen d'un serpentín interne et d'une enveloppe externe dans lesquels circule de l'huile de silicone provenant d'un bain chauffant.

Il est muni d'une prise de température par thermocouples, d'une prise d'échantillons thermostatée, d'une entrée de gaz par tube plongeur, d'une sortie de gaz munie d'une vanne et d'un système permettant des injections par seringue.

La régulation maintient la température, qui est enregistrée, à $\pm 1^{\circ}$ C près.

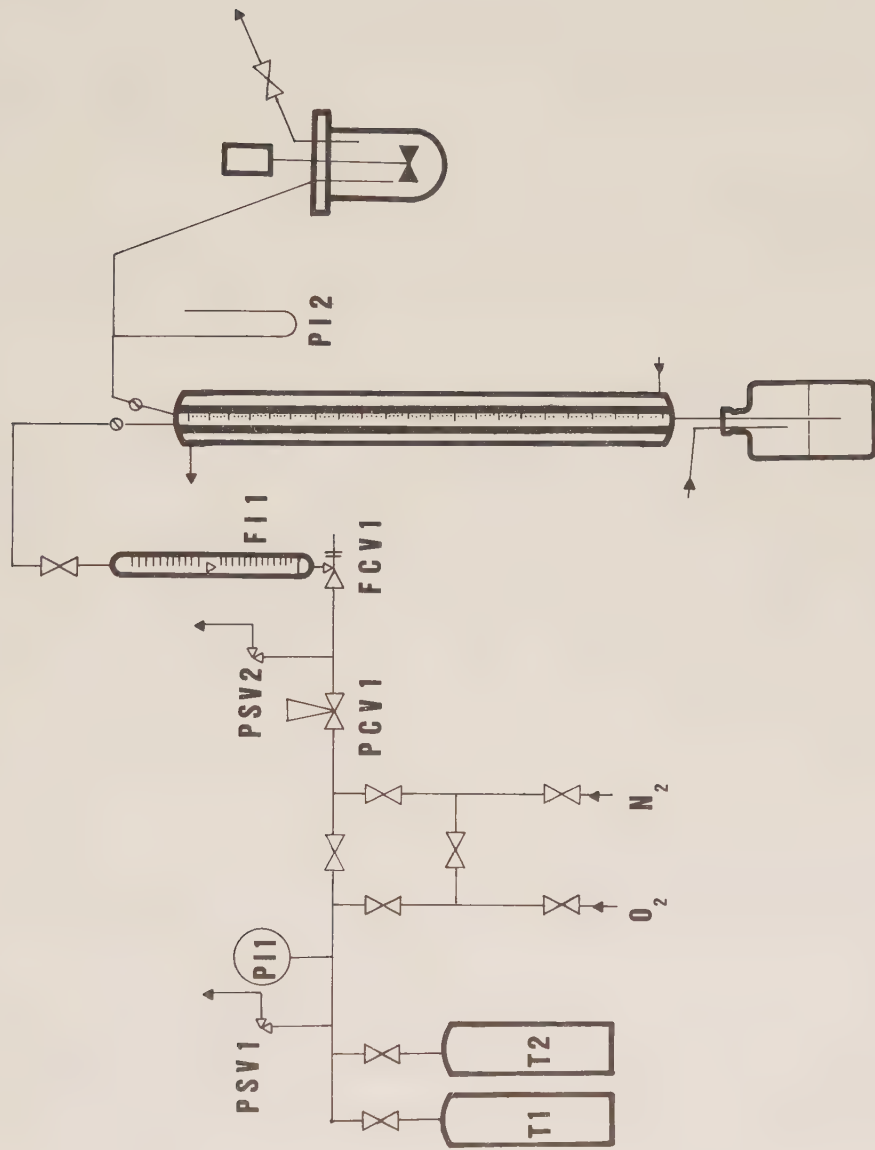


Fig 2-2 Oxydations en réacteur fermé - Montage expérimental

III.2.2. - Conditions opératoires et résultats

A) - Mode opératoire

- On charge le réacteur avec 600 g environ de cyclo-dodécane (provenance CHEMISCHE WERKE HULS).

- On met le réacteur en température sous balayage d'azote.

- Lorsque la température est stabilisée, on met sous pression d'oxygène en fermant la sortie du réacteur et on introduit éventuellement l'initiateur au moyen d'une seringue.

- Pendant l'oxydation on maintient la pression d'oxygène constante en faisant varier le volume de la burette thermostatée et on note l'absorption d'oxygène en fonction du temps.

- On suit la composition de la phase liquide par des prélèvements d'échantillons.

B) - Résultats

Nous avons effectué toutes les manipulations de cette série à 150° C sous 1,2 bars absolus d'oxygène.

Les deux manipulations 01 et 02 ont été faites sans initiateur, les autres avec initiation par l'ADBN (azo-diiso-butyro-nitrile) à raison de $1 \cdot 10^{-3}$ moles d'ADBN par mole de cyclododécane.

Nous avons porté les absorptions d'oxygène en fonction du temps sur la figure 2.3.

Sur ces courbes on voit que :

- L'absorption d'oxygène croît d'abord suivant une loi proche de l'exponentielle.

- Au bout d'un certain temps, qui varie de 30 à 80 minutes, l'absorption cesse brutalement.

- Au cours des manipulations 05, 06, 07, nous avons procédé, après l'arrêt de l'absorption, à de rapides balayages du réacteur par l'oxygène.

On voit que ces purges sont suivies d'une reprise de l'absorption. Nous avons même pu, pour 05 et 07 provoquer deux redémarrages de l'absorption gazeuse.

Les analyses de la phase liquide montrent que pratiquement tout l'oxygène absorbé l'est sous forme d'hydroperoxydes. Le cyclododécanol et la cyclododécanone n'apparaissent que sous forme de traces.

Les purges de la phase gazeuse sont suivies d'une remontée de la concentration en hydroperoxyde, comme on peut le voir sur la figure 2-4 qui représente l'accumulation des hydroperoxydes au cours du temps pour la manipulation 05.

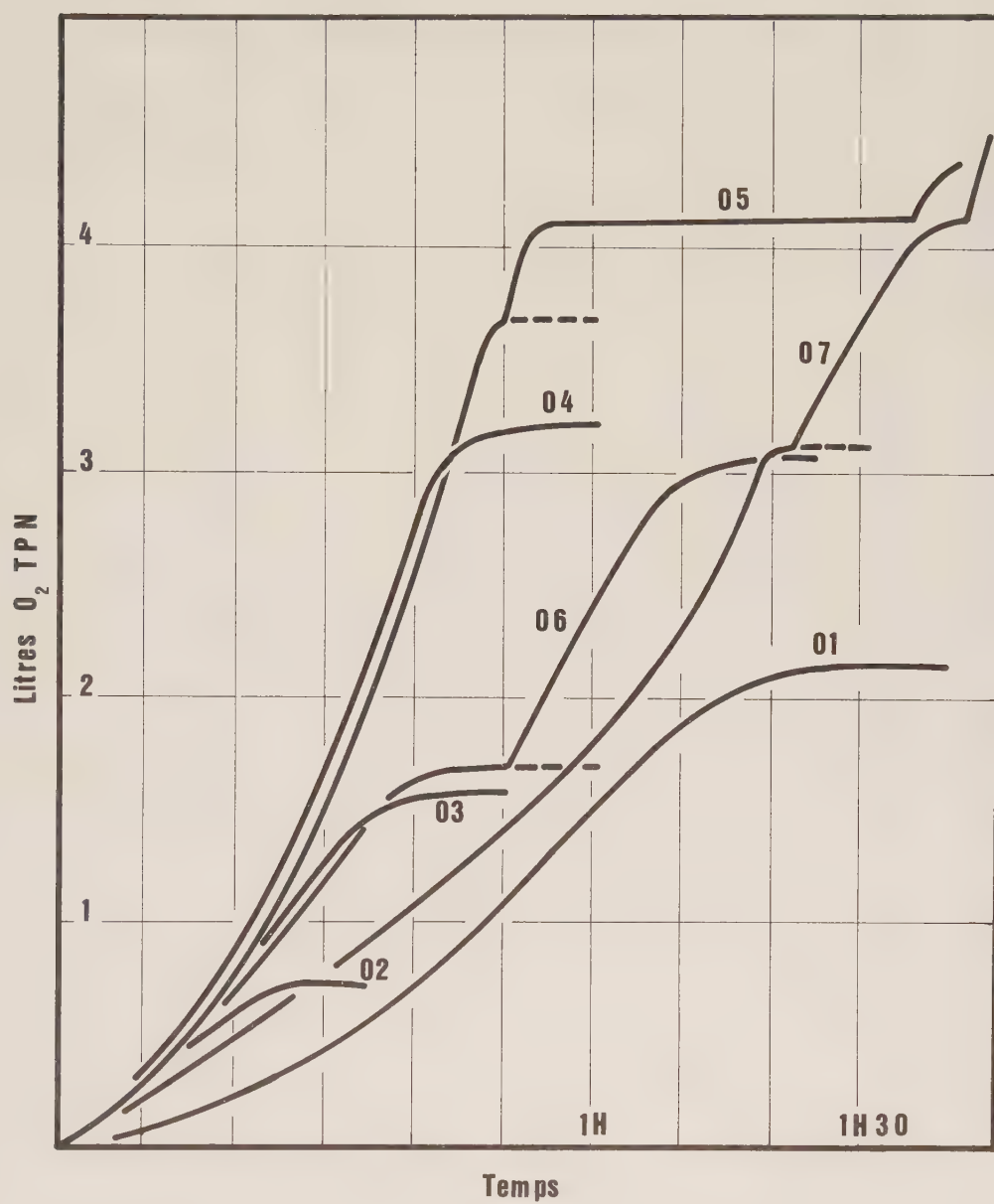


Fig 2-3 Oxydations en réacteur fermé

Absorption d'oxygène

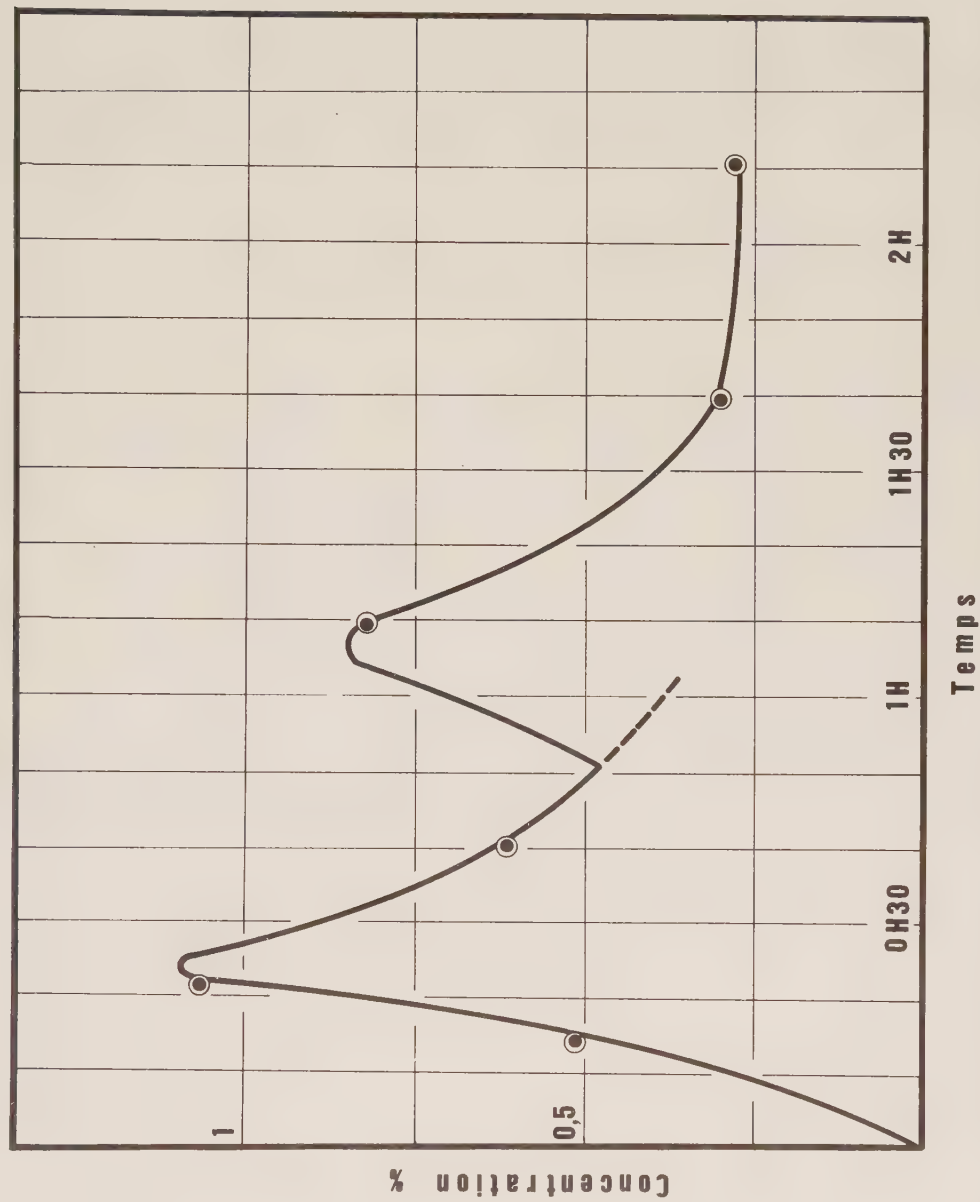


Fig 2.4 Oxydations en réacteur fermé - Hydroperoxydes

III.2.3. - Conclusions

L'arrêt de l'absorption par mauvaise diffusion de l'oxygène vers le milieu réactionnel étant à exclure puisque l'oxygène arrive directement au sein du liquide, il semble qu'il faille l'attribuer à une inhibition chimique de la réaction.

Si l'on se réfère aux travaux de IVANOV (25), on constate que les courbes d'absorption sont caractéristiques d'une inhibition par un produit n'existant pas au début de la réaction.

Ceci est corroboré par le fait que la manipulation 06, faite sur charge redistillée, est du même type que les autres.

La forme des courbes permet de conclure que l'inhibition se produit par décomposition accélérée de l'hydroperoxyde, ce qui traduit la présence d'un inhibiteur à hydrogène particulièrement mobile.

Ceci est confirmé par la décroissance rapide de la concentration en hydroperoxyde avant l'arrêt de l'absorption.

Ce produit inhibiteur étant suffisamment volatil pour être éliminé par une purge à la température de travail, on pourra éviter l'inhibition en maintenant un balayage constant du réacteur.

Mais avec ce nouveau mode opératoire, on ne pourra plus suivre la cinétique de façon aussi précise.

III.3. - Oxydations non catalysées en réacteur semi-discontinu

Nous allons maintenant établir dans le réacteur un courant gazeux supérieur à l'absorption de façon à désorber les produits légers de la réaction. Le vocable semi-discontinu rappelle que l'opération est discontinue en ce qui concerne le liquide et continue vis à vis du gaz.

Ce type de marche se rapproche des processus industriels dans la mesure où les temps de séjour y sont de plusieurs heures, largement supérieurs au temps de séjour du gaz.

De la série d'oxydations que nous entreprenons, nous essaierons de déduire conjointement deux types de résultats :

- Les caractéristiques cinétiques de la réaction afin de pouvoir faire la comparaison avec les travaux antérieurs et éventuellement d'élaborer un modèle.

- L'influence de la cinétique physique sur la sélectivité.

III.3.1. - Montage expérimental

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 2.5.

Il comprend :

A) - Un système d'alimentation en gaz

Ce système est le même que celui décrit dans le chapitre précédent. On travaillera surtout avec le ballast T2 pour accroître la précision des déterminations de volume.

B) - Un réacteur

La burette thermostatée est supprimée. Le réacteur est le même que dans l'étude précédente. L'entrée du gaz est cependant modifiée et se fait par un distributeur en couronne.

C) - Un système de sortie des gaz

A la sortie du réacteur on place des pièges pour arrêter les différents produits de la réaction qui pourraient être entraînés par le gaz, un barboteur à soude caustique pour arrêter le gaz carbonique formé, un clapet à mercure PCV2 pour maintenir une surpression dans le réacteur et enfin un compteur à gaz FT1.

III.3.2. - Conditions opératoires et résultats

A) - Mode opératoire

Le réacteur est chargé avec environ 600 g de cyclododécane (provenance HULS). On effectue la montée en température sous balayage d'azote (10 l/h environ). Lorsque la température de travail est atteinte, on passe à un balayage d'oxygène et après avoir attendu un instant pour que le réacteur soit saturé en oxygène, on injecte l'initiateur radicalaire.

On règle alors la vitesse de la turbine et le débit d'oxygène à leurs valeurs nominales.

La réaction est suivie par prise d'échantillons dans la phase liquide et par mesure de l'absorption d'oxygène. Celle-ci est mesurée par différence entre le débit d'entrée du réacteur (mesuré par lecture des variations de pression du ballast) et le débit de sortie (lu sur le compteur à gaz).

B) - Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont caractérisées par :

- La température
- Le débit d'entrée d'oxygène
- La pression partielle d'oxygène dans le réacteur
- La concentration en initiateur
- La vitesse de rotation de la turbine.

Nous avons résumé dans le tableau II les conditions opératoires correspondant à chaque manipulation.

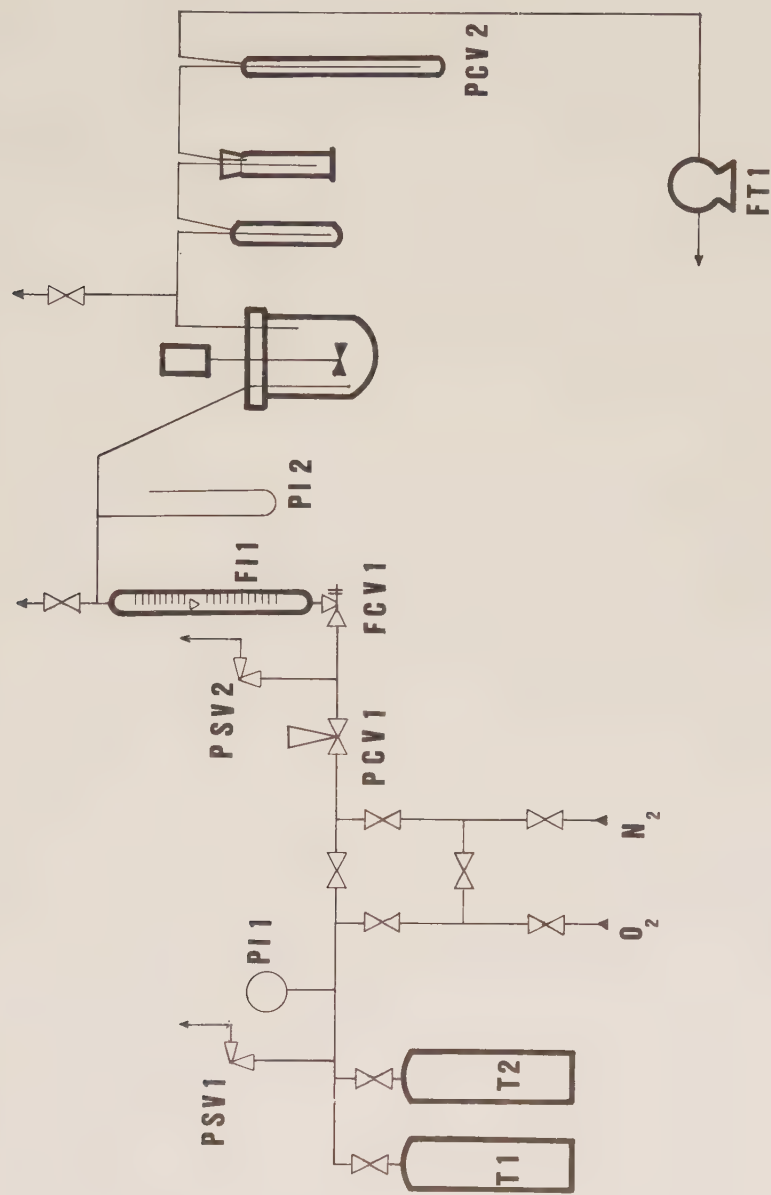


Fig 2-5 Oxydations en réacteur semi discontinu

Montage expérimental Laboratoire

TABLEAU II
=====

ESSAI	Charge en g	Température ° C	Débit gaz l/h TPN	Pression Oxygène bars	Vitesse d'agitation T/mn
08	610	150	20	1,2	1800
09	645	150	50	1,0	1800
10	630	150	35	1,2	1800
11	635	150	35	1,2	1800
12	610	150	35	1,2	1800
13	605	150	35	1,2	900
14	620	150	35	1,2	900
15	620	150	35	1,2	1800
16	620	150	35	1,2	1800
17	620	150	35	1,2	1800
18	620	150	35	1,2	1800
19	620	130	35	1,2	1800
20	630	160	35	1,2	1800
21	630	160	35	1,2	1800
22	640	175	35	1,05	1800
23	630	175	35	1,2	900

C) - Résultats

Dans le tableau III nous avons rassemblé les concentrations de la phase liquide obtenues dans les oxydations à 1800 t/mn, à 150, 160 et 175° C.

Dans le tableau IV nous avons rassemblé les concentrations de la phase liquide obtenues dans les oxydations à 900 et 1 350 t/mn, à 150 et 175° C.

Sur les figures 2-6 à 2-9 nous donnons des exemples d'accumulation des produits en fonction du temps à 150° C et à 175° C pour les deux vitesses extrêmes d'agitation.

Sur la figure 2-10 nous donnons la consommation d'oxygène dans les oxydations à 150° C.

Sur la figure 2-11 nous donnons la consommation d'oxygène dans les oxydations à 175° C.

Sur la figure 2-12 nous portons la conversion en $O_1 + O_{ne}$ en fonction de la conversion globale pour les oxydations à 150° C.

Sur la figure 2-13 nous procédons de même pour les oxydations à 175° C.

TABLEAU III
=====

Temps Essai		30 mn	1 h	1 h 30	2 h	2 h 30	3 h	3 h 30	4 h	4 h 30	5 h
08	Ane %	97	94		79,5		72,3		62,2		
	One %	0,6	3,1		9,4		14,2		14,5		
	Ol %		1,9		3,9		6,0		5,0		
09	Ane		90,6		73,0		62,8		49,4		
	One		4,2		11,3		13,2		13,9		
	Ol		1,8		4,7		4,9		4,7		
10	Ane		97,9	95,7	89,3	83,4	71,0	60,9	52,9		
	One		1,4	3,2	5,0	9,4	12,3	13,6	13,9		
	Ol		0,8	1,6	2,5	4,2	5,4	5,3	5,6		
11	Ane		97,4	92,4	81,6	71,3	63,1	56,7	48,9	43,8	38,0
	One		1,8	3,6	7,0	10,4	12,6	13,8	13,9	14,5	14,6
	Ol		0,8	2,1	3,9	5,1	5,8	5,9	6,0	5,0	4,7
12	Ane		97,7	88,3	80,3	69,8	63,2		50,6		45,3
	One		2,3	4,0	6,9	10,5	13,2		13,9		14,6
	Ol		0,8	1,7	3,2	4,6	5,5		4,9		4,5
15	Ane								58,3		
	One								15,2		
	Ol								6,5		
16	Ane						48,6				
	One						15,9				
	Ol						8,8				
17	Ane			82,0							
	One			6,3							
	Ol			3,0							
20	Ane										42,2
	One										14,8
	Ol										4,4
21	Ane										35,2
	One										15,0
	Ol										3,7
22	Ane		75,1		62,2		52,4	45,8	41,1		36,8
	One		7,5		10,7		10,9	10,8	10,7		10,1
	Ol		5,4		5,6		4,5	4,6	4,4		3,3

TABLEAU IV
=====

Temps Essais		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
13	Ane %	97,1	86,9	80,6	73,6	67,8	59,6	56,8	
	One %	1,7	5,0	8,6	9,2	11,5	12,2	13,1	
	Ol %	0,8	2,8	4,9	5,4	5,3	5,3	4,9	
14	Ane	97,9		79,5	62,5	61,0		43,3	
	One	0,9		6,6	9,7	12,7		14,4	
	Ol	0,5		4,0	5,4	6,3		6,6	
18	Ane	93,6	82,6	65,5	57,6				
	One	1,9	5,6	11,0	14,9				
	Ol	0,8	2,8	5,9	7,5				
23	Ane	85,2	82,0	73,4		62,2			
	One	3,6	7,0	9,2		10,7			
	Ol	3,7	5,0	5,2		4,9			

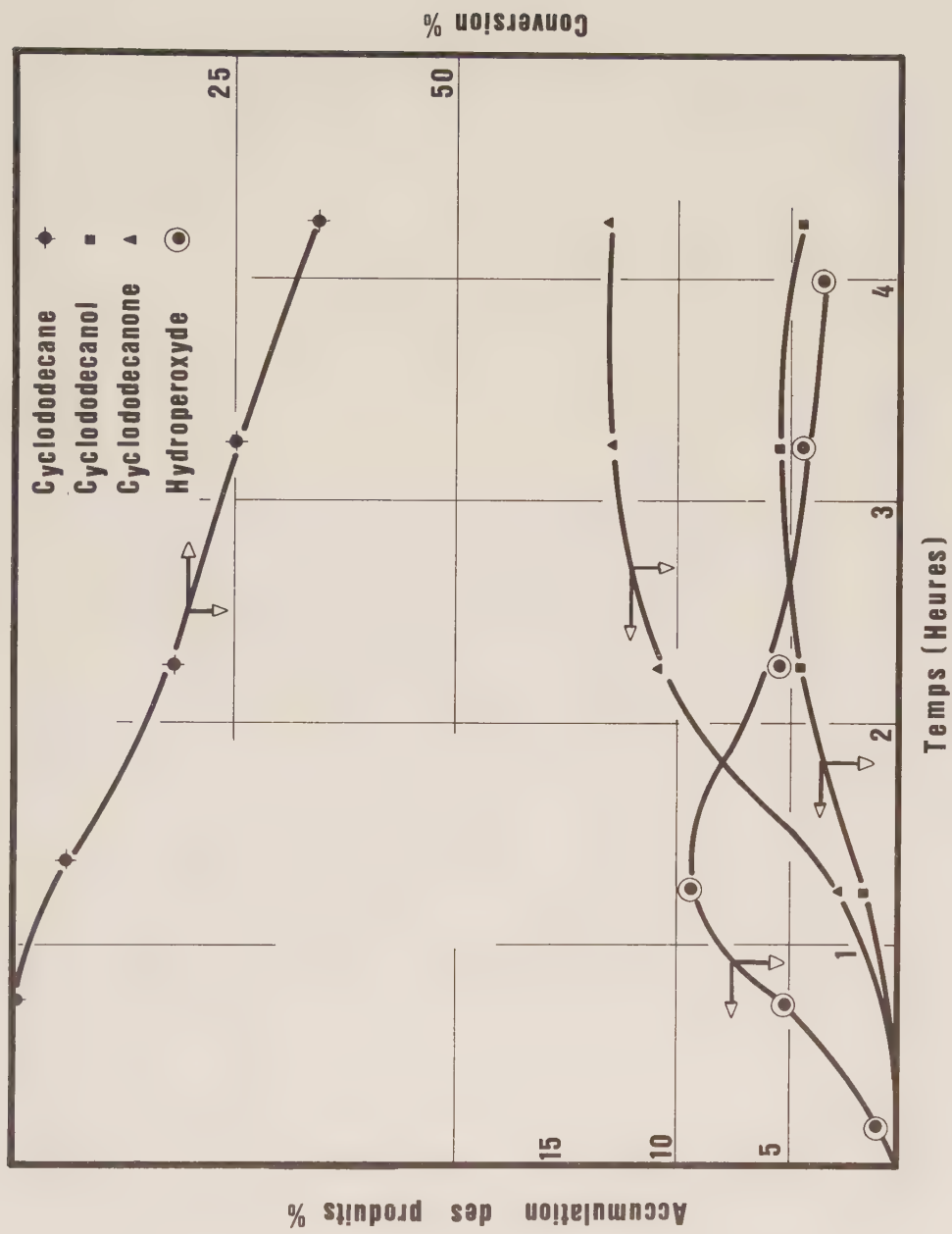


Fig 2-6 **150°** **1800t/mn** **ADB** **Concentrations en fonction du temps**

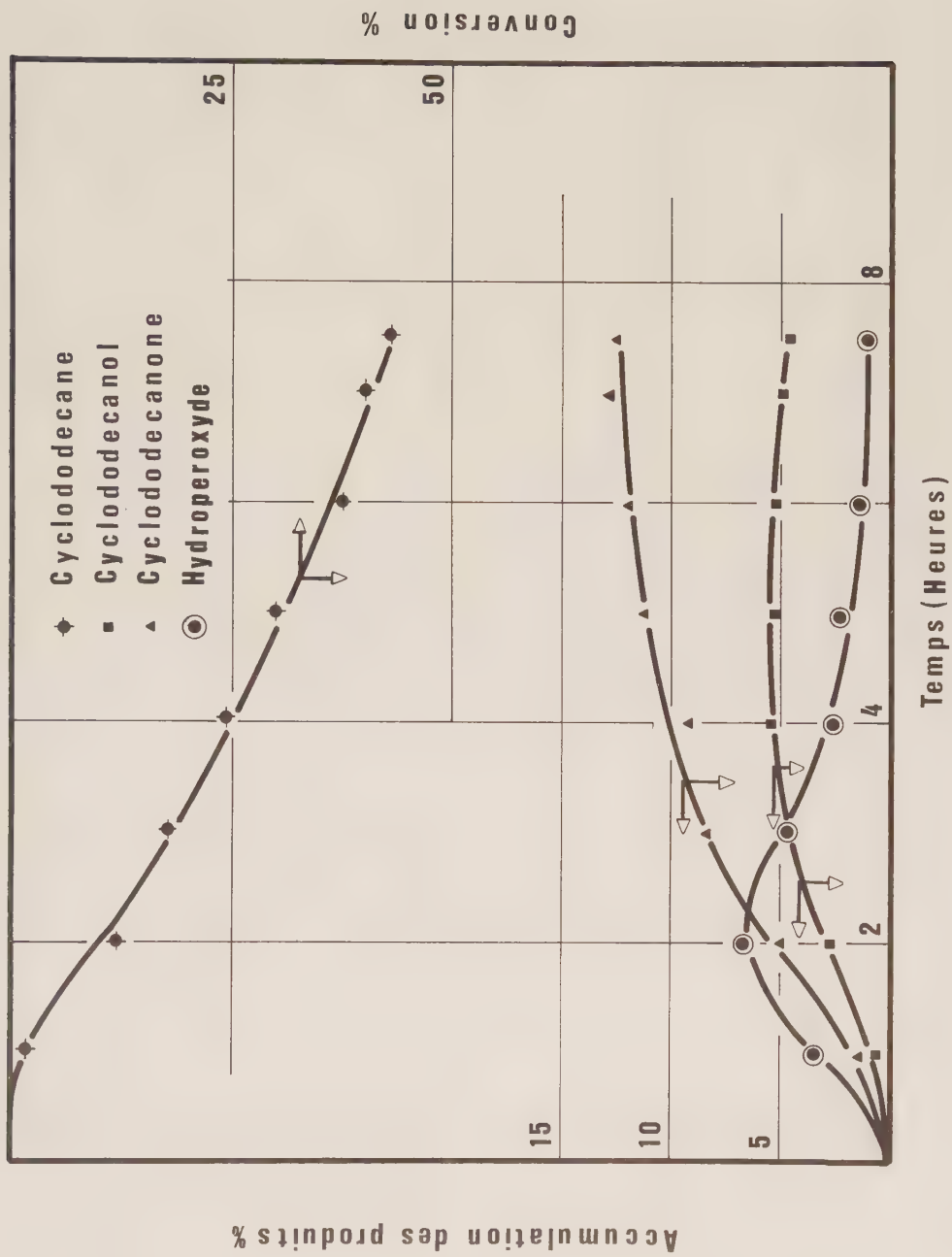


Fig 2 . 7 150°C , 900 t/mn, ADBN - Concentrations en fonction du temps

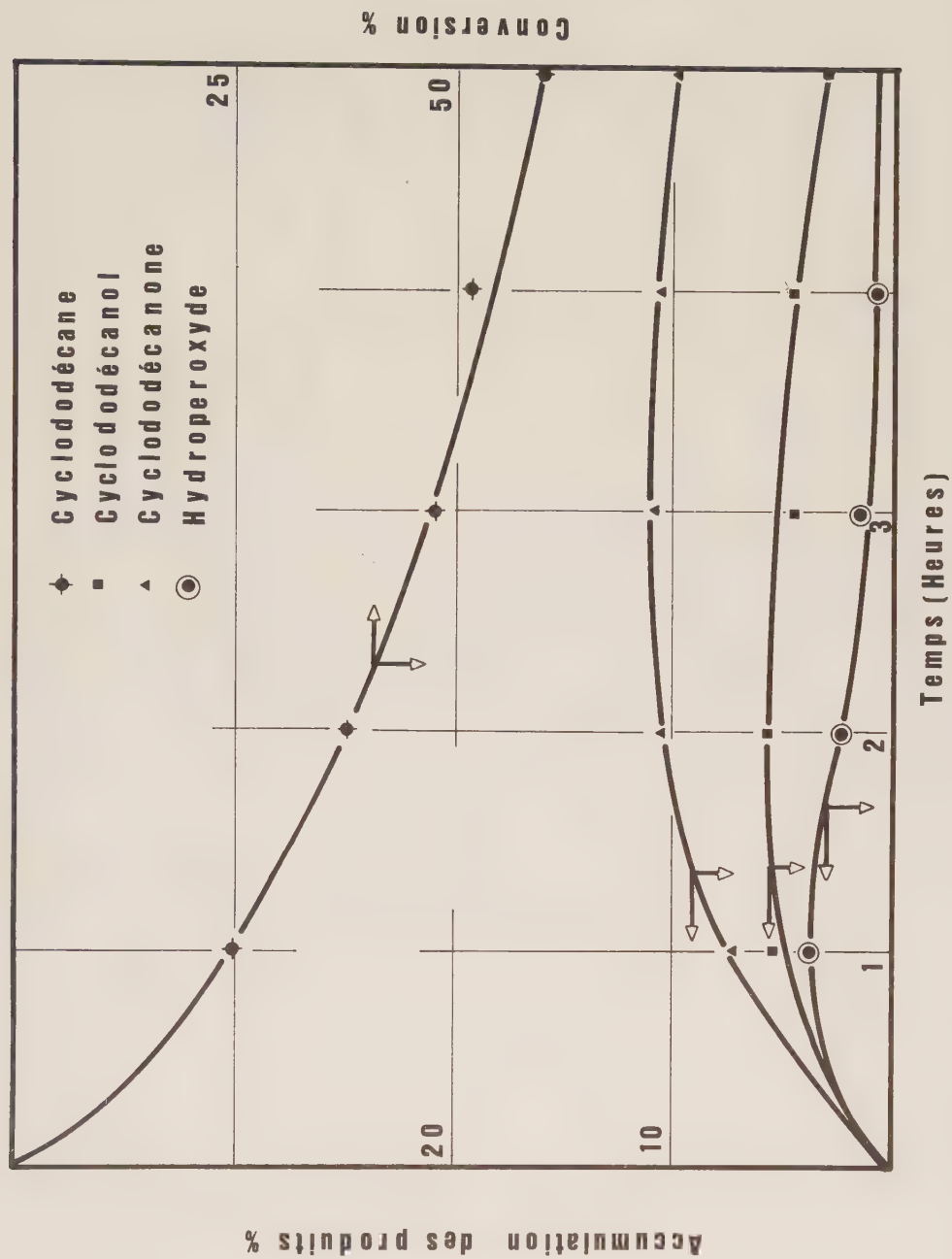


Fig 2-8 175 °C , 1800 t/mn , ADBN - Concentrations en fonction du temps

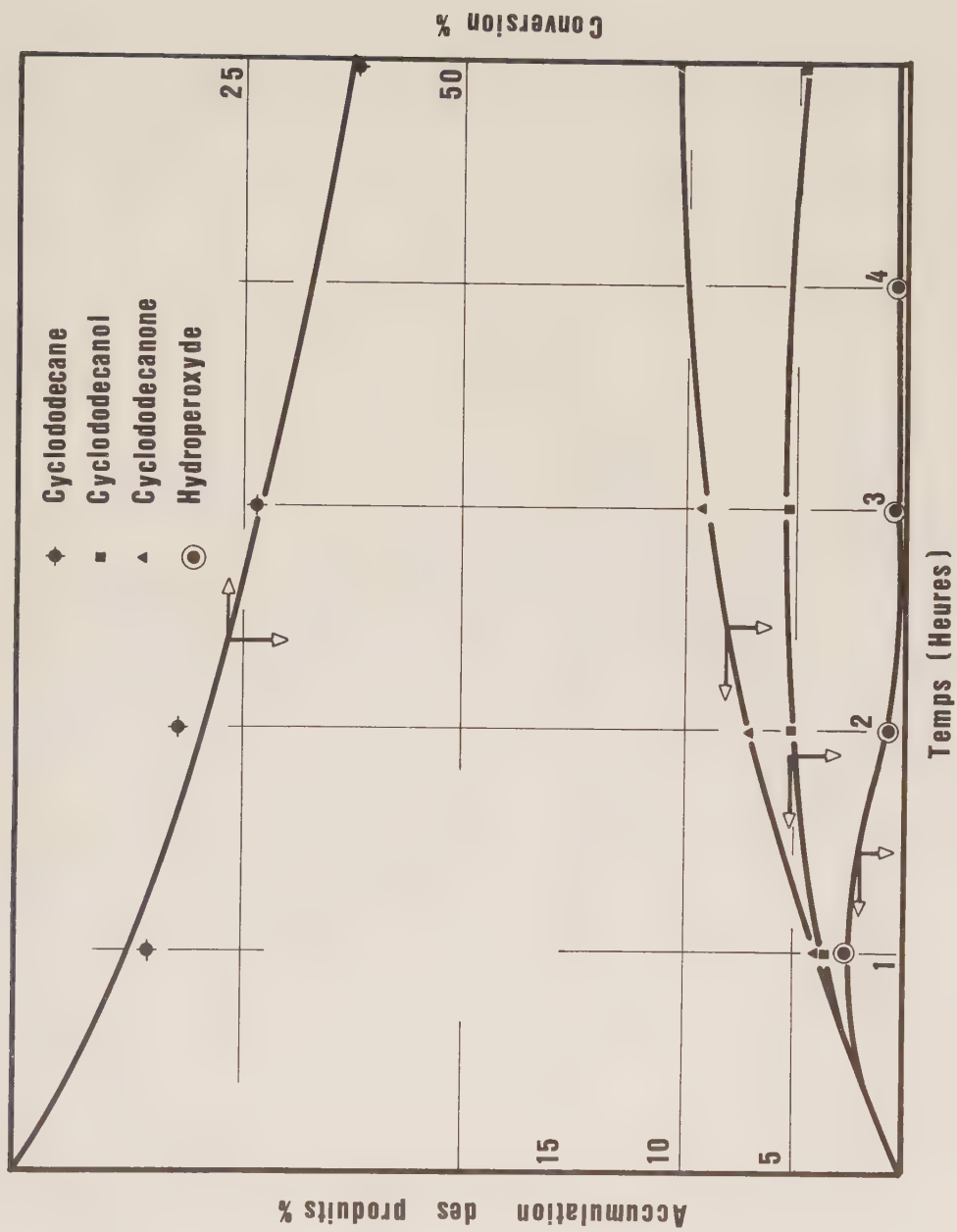


Fig 2-9 175 °C, 900 t/mn, ADBN - Concentrations en fonction du temps

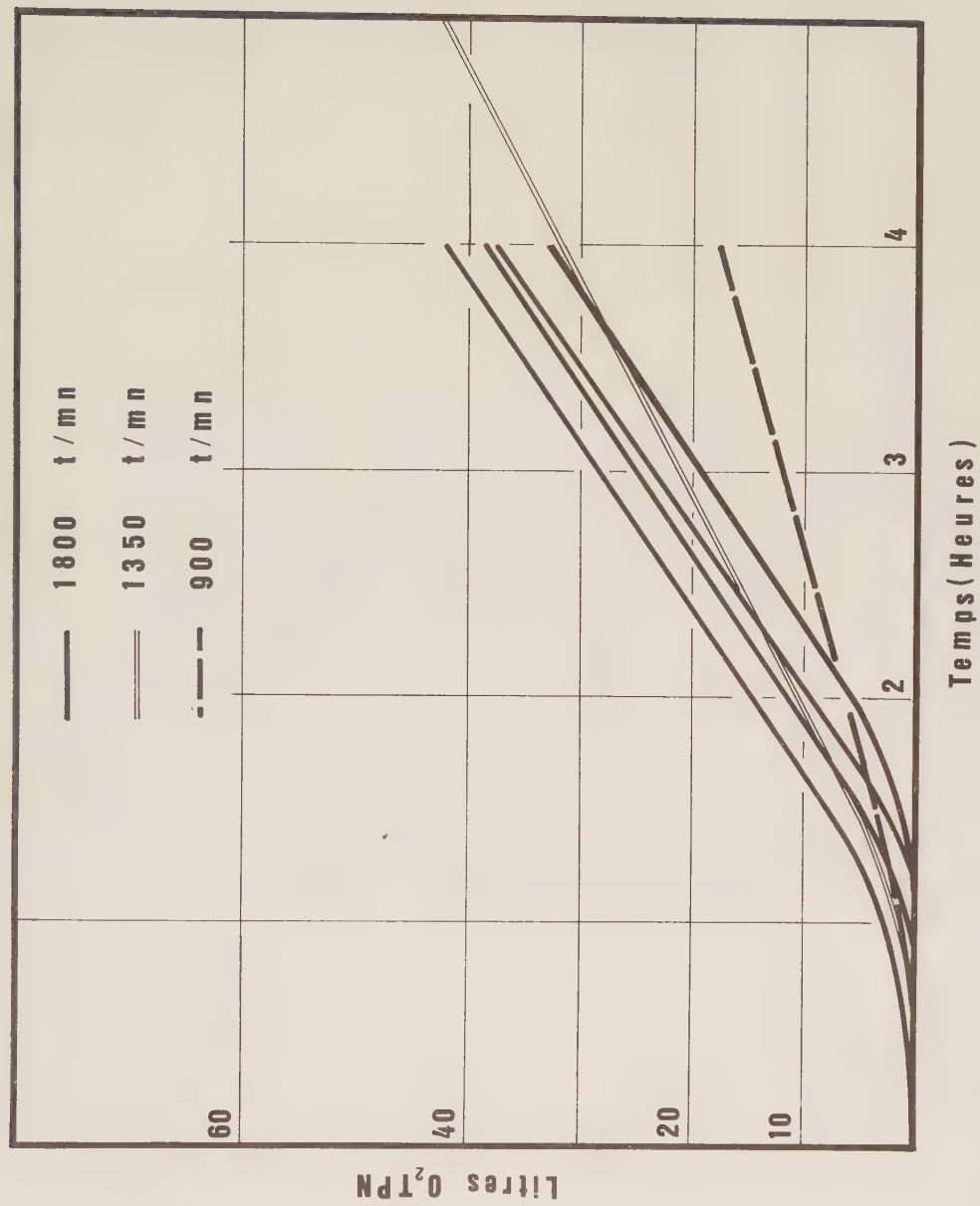


Fig2-10 150°c ADBN Absorption d oxygène

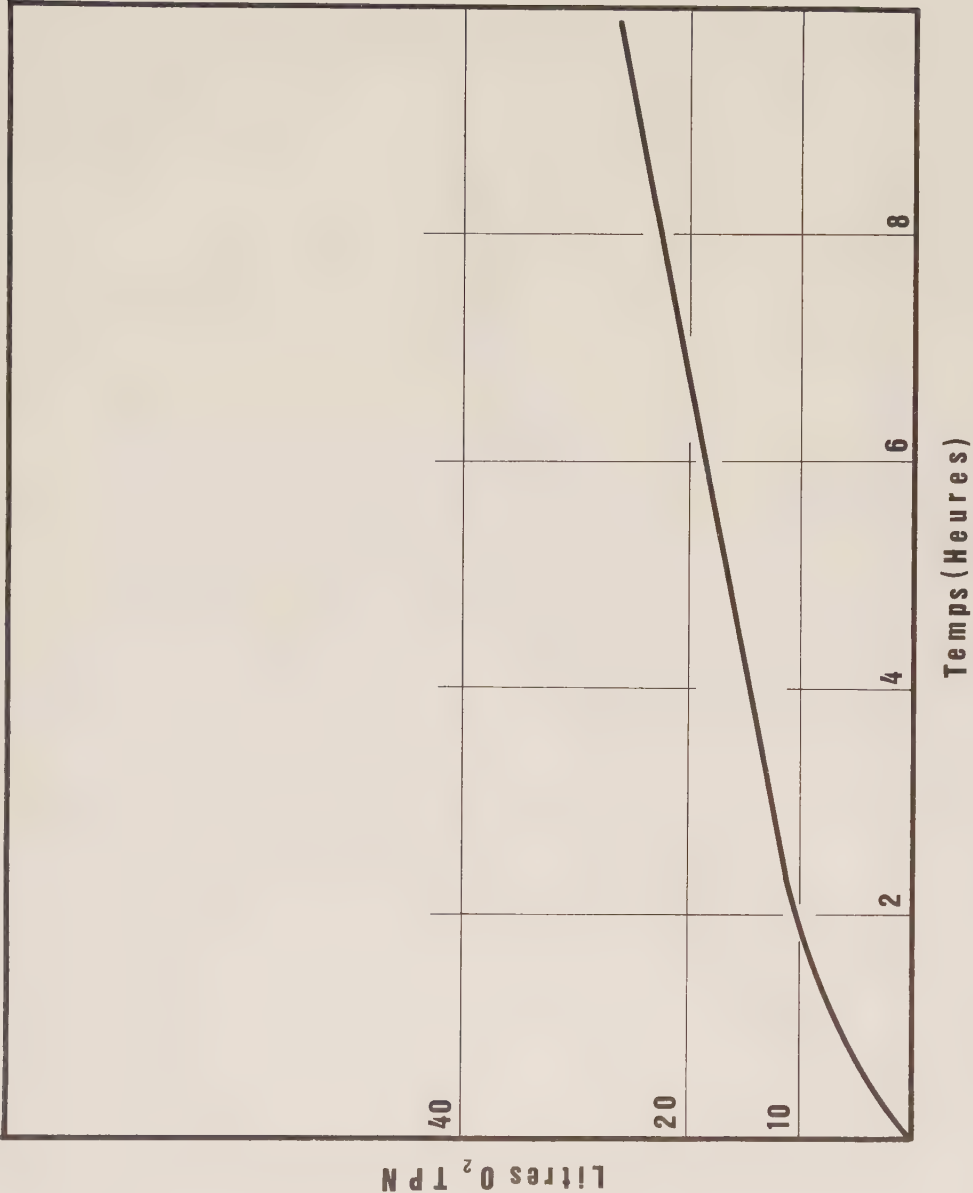


Fig2-11 175°c , 900T/mn , ADBN - Absorption d'oxygène

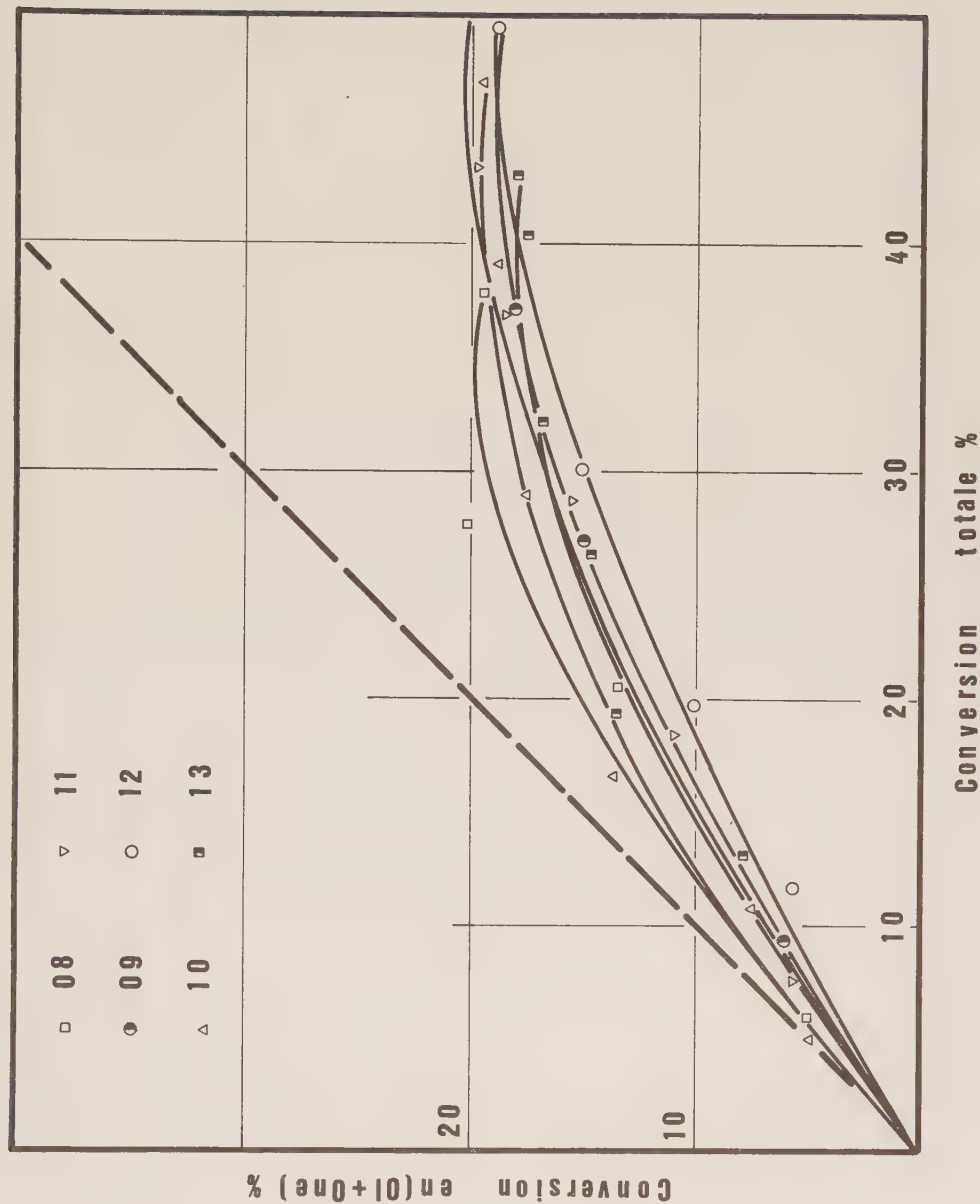


Fig 2.12 150°C, ADBN - Sélectivité en Ol+One

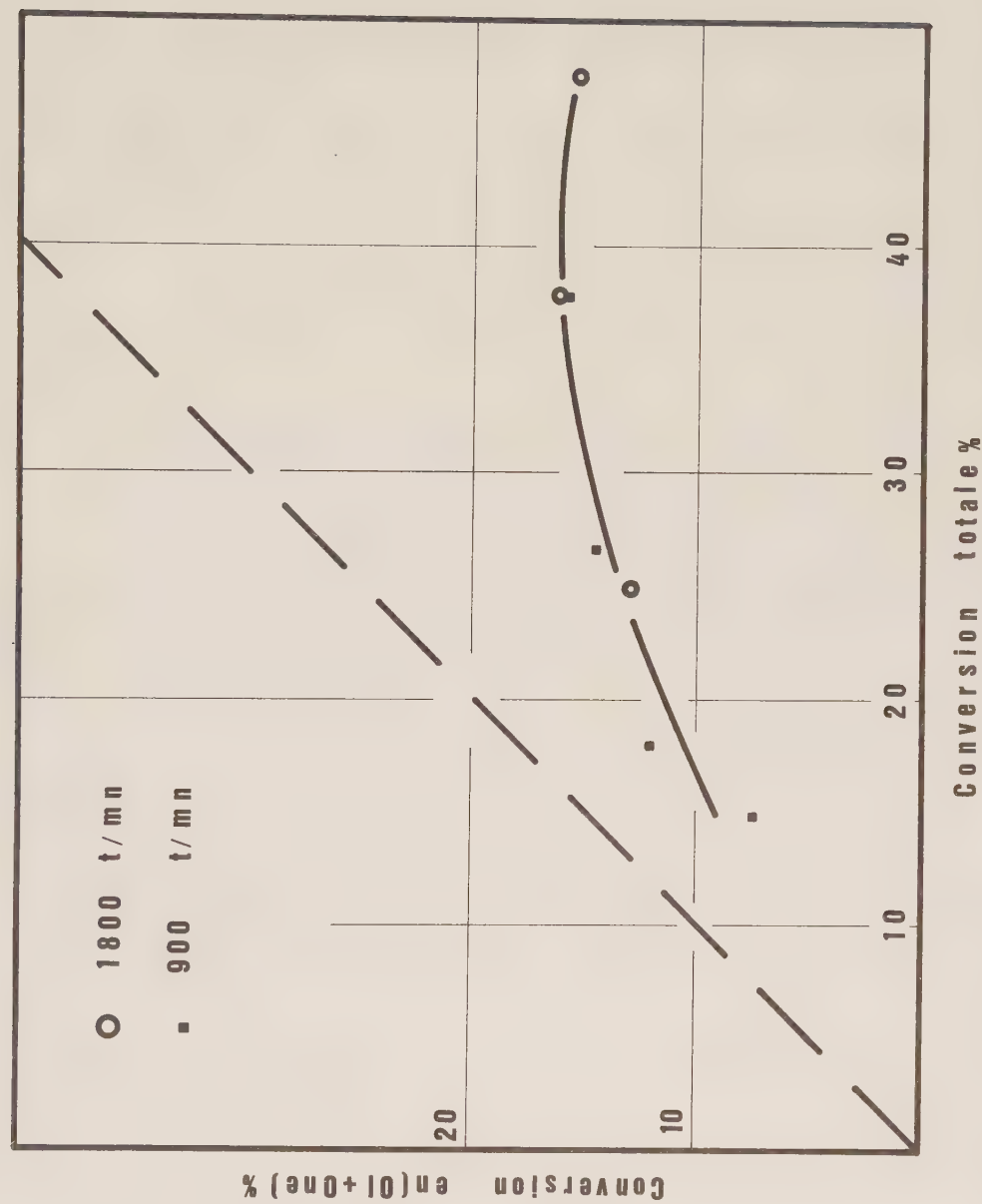


Fig 2 - 13 175°C , ADBN - Sélectivité en Ol + One

III.4. - Oxydations en réacteur semi-discontinu catalysées par le naphténate de cobalt

Les sels organiques de cobalt sont des catalyseurs red-ox de la décomposition des hydroperoxydes.

On admet généralement le mécanisme global :



Le sel de cobalt forme un complexe de coordination avec l'hydroperoxyde.

La vitesse d'initiation de chaîne est donc accrue.

Certains auteurs ont vu une influence directe du sel de cobalt dans l'activation de l'oxygène, mais cette influence est controversée.

Nous utiliserons ici le naphténate de cobalt dans un double but :

- Essayer d'accroître la vitesse de réaction en augmentant la vitesse d'initiation des chaînes.

- Réduire la concentration en hydroperoxyde pour simplifier le schéma réactionnel global.

III.4.1. - Montages expérimentaux

Les réactions d'oxydations en présence de naphhténate de cobalt ont été réalisées dans deux réacteurs différents :

a) - A 150° et 175° C, le réacteur de laboratoire utilisé dans l'étude précédente.

b) - A 175° et 210° C, un réacteur en acier inoxyidable de 4 litres appartenant à une unité-pilote.

A - Montage "Laboratoire"

Il s'agit de la même installation que celle décrite en III.3.1. Aucune modification ne lui a été apportée.

B - Montage "Unité-pilote"

Le schéma de principe est voisin de celui de l'installation "laboratoire" (figure 2-14).

a) Alimentation en gaz

Elle comprend une batterie de trois bouteilles ballast T1, T2, T3 de 12, 4 et 12 litres dont on peut suivre la pression au moyen de trois manomètres de précision PI1, PI2, PI3. Un jeu de vannes permet de remplir les ballasts en oxygène, azote ou air comprimé ou de faire un mélange de ces trois gaz.

A la sortie des ballasts, le mélange gazeux est détendu une première fois au moyen d'une simple détente PCV1, puis dans un régulateur de pression aval PCV2 du type GROVE. Le débit est réglé par une vanne à pointeau FCV 1.

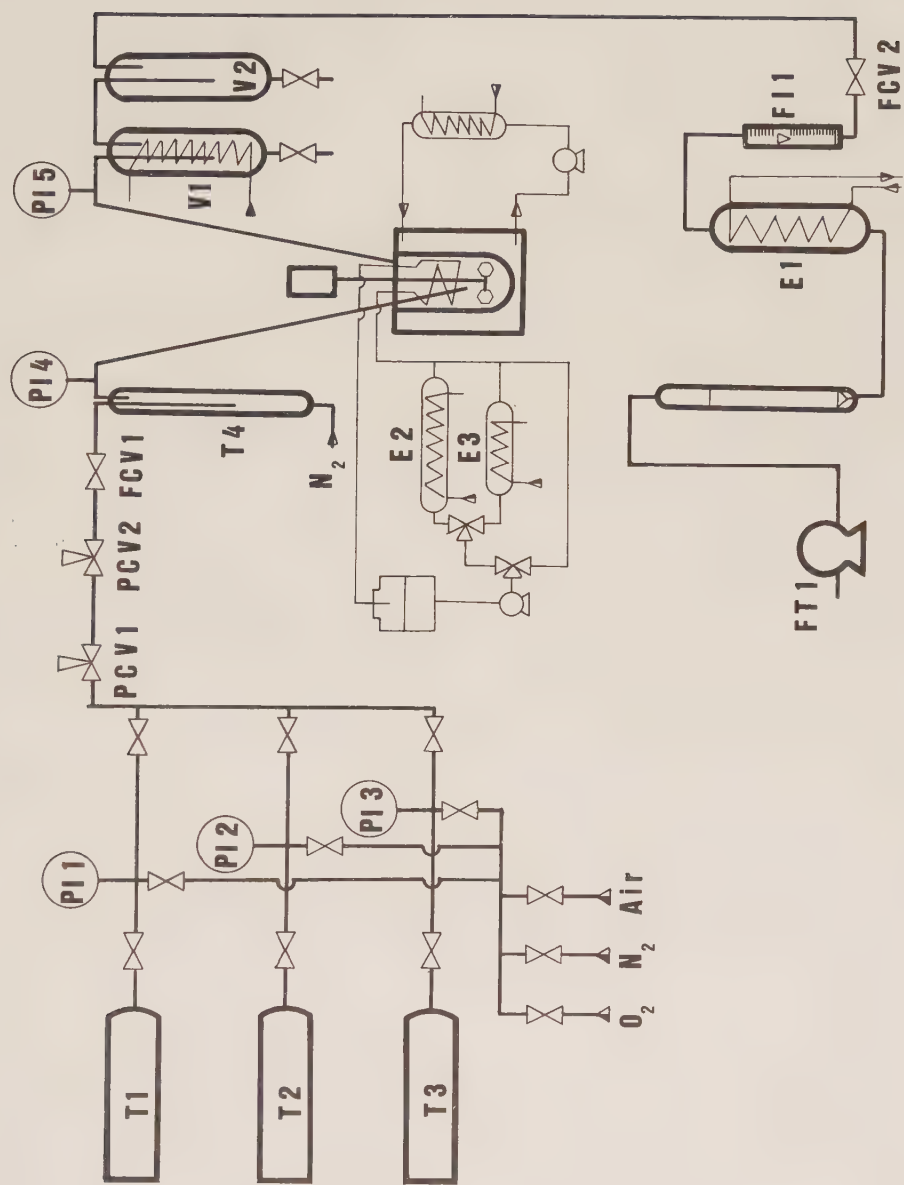


Fig 2-14 Oxydations en réacteur semi discontinu

Montage expérimental Unité-pilote

Le gaz passe ensuite dans une capacité tampon T4, puis arrive dans le réacteur.

Sur la capacité T4 arrive une alimentation indépendante permettant de souffler de l'azote dans le réacteur. Une prise de pression PI4 permet de connaître la pression du gaz à l'entrée du réacteur.

b) Réacteur

C'est un réacteur cylindrique à fond plat de diamètre $\varnothing = 140$ mm et de volume total 4 litres. Il est muni d'une turbine normalisée (suivant la normalisation proposée par RUSHTON) à six pales de 45 mm de diamètre tournant à 1 350 t/mn. Le réacteur est muni de 4 baffles.

L'arrivée de gaz se fait par un tube plongeur débouchant au voisinage de la turbine.

L'étanchéité est assurée par un système de garniture mécanique pressurisé par une alimentation de gaz annexe.

Le réacteur est thermostaté grâce à deux circuits de Gilotherm.

Le premier, qui circule dans la double enveloppe du réacteur assure le chauffage au moyen de résistances chauffantes régulées par tout ou peu.

Le deuxième circule dans un serpentin interne au réacteur et assure le refroidissement. Un système de deux électrovannes à trois voies permet de régler le débit et de faire passer le Gilotherm sur un ou deux échangeurs E2 et E3 refroidis par eau.

La commande se fait par un système de PYRELECTRONS à deux points de consigne.

Cette régulation permet de maintenir la température à son point de consigne avec une précision de $\pm 1^{\circ}$ C.

Le réacteur est muni de deux prises de température par thermocouple. En fond de cuve on dispose d'une vanne de purge et d'une ligne tracée de volume mort 30 ml environ permettant de prélever des échantillons.

c) Sortie des gaz

En sortie de réacteur on dispose d'une prise de pression PIS permettant de connaître la pression régnant dans le réacteur et de deux séparateurs V1 chauffés à la vapeur et V2 froid.

Le gaz est ensuite détendu dans une vanne à pointeau FCV2 suivie d'un rotamètre FI1 qui permet de régler le débit traversant le réacteur.

Il passe ensuite dans un échangeur E1 refroidi par une circulation de méthanol à -40° C et dans une colonne à bulles remplie d'une solution de soude avant d'arriver enfin à un compteur à gaz FT1.

III.4.2. - Conditions opératoires

A) - Mode opératoire

a - Au laboratoire

Il est le même que précédemment. L'injection d'initiateur est simplement remplacée par l'introduction du catalyseur en solution dans du cyclohexane.

b - Sur unité-pilote

Il est encore très voisin. On charge le réacteur avec 1 500 à 2 000 g de cyclododécane auquel on a ajouté le catalyseur. On effectue la mise en température sous balayage d'azote, le réacteur étant sous pression légèrement inférieure à la pression de consigne. Quand la température de travail est atteinte, on envoie le gaz oxydant et on ajuste les pressions et les débits.

On suit l'absorption d'oxygène par différence entre les indications de la pression du ballast et le compteur à gaz.

On prélève des échantillons dans le réacteur au cours du temps.

B) - Conditions opératoires

Au laboratoire, on a repris les mêmes conditions opératoires que dans le cas de l'oxydation par initiation purement thermique.

Sur unité-pilote on a extrapolé les conditions opératoires en essayant de maintenir constants :

- La pression partielle d'oxygène
- L'aire interfaciale
- Le débit d'oxygène à l'entrée, en moles/litre de réacteur et par heure
- Le débit global de gaz.

Pour se placer à même aire interfaciale, on a choisi le diamètre de la turbine de telle façon que l'on soit à même puissance d'agitation par unité de volume qu'au laboratoire.

Pour maintenir constants les autres paramètres nous avons défini les conditions opératoires :

A 175° C

Gaz oxydant	: oxygène
Pression totale	: 1,2 bars
Débit entrée	: 90 litres/heure TPN

A 210° C

Gaz oxydant	: Air
Pression totale	: 6 bars
Débit d'entrée	: 500 litres/heure TPN

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau V.

TABLEAU V
=====

ESSAI	Charge en g	Température ° C	Débit gaz l/h TPN	Pression totale bars	Pression oxygène bars	Vitesse d'agitation T/mn	Montage
24	635	150	35	1,2	1,2	1800	Laboratoire
25	630	150	-	-	-	1800	-
26	625	150	-	-	-	900	-
27	635	150	-	-	-	900	-
28	625	150	-	-	-	1800	-
29	620	150	-	-	-	1800	-
30	640	150	-	-	-	900	-
31	620	150	-	-	-	900	-
32	600	175	-	-	-	1800	-
33	620	175	-	-	-	900	-
34	2000	210	500	6	1,2	1350	Unité Pilote
35	2065	210	-	-	-	1350	-
36	1600	210	-	-	-	-	-
37	1540	210	-	-	-	-	-
38	1685	210	-	-	-	-	-
39	1625	175	90	1,2	1,2	-	-

III.4.3. - Résultats

Dans le tableau VI nous donnons les concentrations en produits de la réaction pour les oxydations effectuées au laboratoire à 1 800 t/mn, à 150 et 175° C.

Sur les figures 2-15 et 2-16 nous donnons un exemple correspondant aux mêmes conditions.

Dans le tableau VII nous donnons les concentrations en produit pour les oxydations effectuées à 150 et à 175° C au laboratoire à la vitesse d'agitation de 900 t/mn.

Des exemples de l'accumulation des produits dans ces conditions sont données par les courbes 2-17 et 2-18.

Dans le tableau VIII nous donnons les concentrations en produit pour les oxydations à 175° C et 210° C effectuées sur unité-pilote.

Sur les figures 2-19 et 2-20 nous portons les concentrations en fonction du temps pour une manipulation à 175° C et une manipulation à 210° C.

Sur la figure 2-21 nous donnons les absorptions d'oxygène correspondant aux oxydations à 150 et 175° C au laboratoire.

Sur les figures 2-22, 2-23 et 2-24 nous portons les conversions en Ol +One en fonction des conversions totales pour les oxydations à 150 et 175° C au laboratoire et à 210° C sur unité-pilote.

TABLEAU VI
=====

Temps Essai		30 mn	1 h	1 ^h 30	2 h	2 h ₃₀	3 h	3 h ₃₀	4 h	4 h ₃₀	5 h
24	Ane One Ol								56,2 12,9 6,5		
25	Ane One Ol	84,9 3,6 3,9	76,5 6,2 5,6		69,9 11,4 7,6		54,9 11,8 6,9		47,6 12,2 5,5		
28	Ane One Ol	91,0 3,7 4,0	85,6 6,7 5,8		66,6 9,9 7,0		57,7 12,2 7,2		46,9 13,1 6,9		45,6 13,2 7,4
29	Ane One Ol	93,6 3,3 3,1	86,4 5,9 4,5	79,0 7,6 6,1		67,2 11,1 6,4		57,9 12,3 6,5		50,6 13,0 5,9	
32	Ane One Ol	82,6 3,1 3,8	73,3 5,2 5,4		62,1 8,6 6,8		50,2 11,0 6,4		42,1 11,1 5,9		

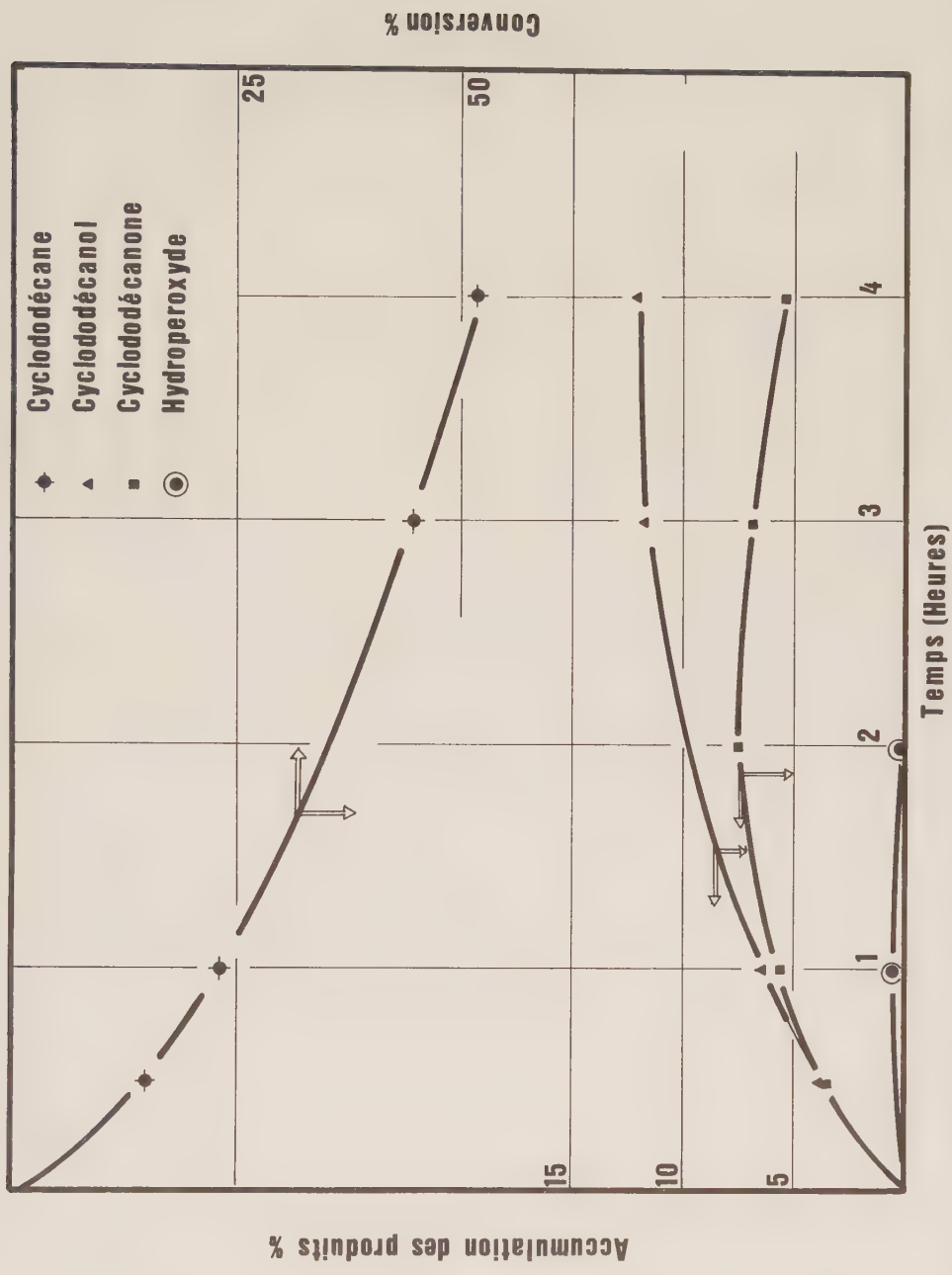


Fig 2.15 150°C, 1800 t/mn, Co - Concentrations en fonction du temps

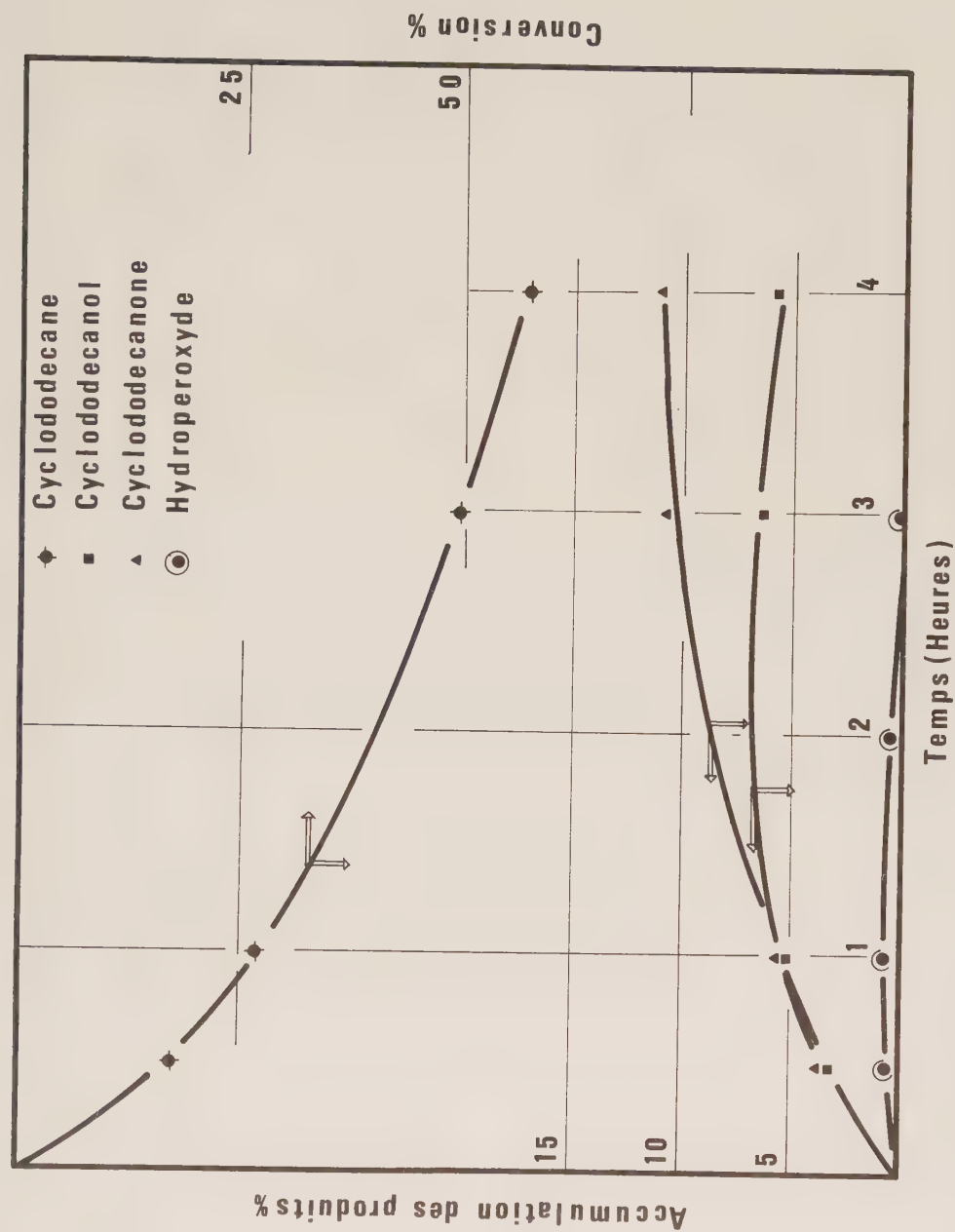


Fig 2.16 175°C, 1800 t/mn, Co - Concentrations en fonction du temps

TABLEAU VII
=====

Essai	Temps		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
26	Ane		90,5	84,2	80,3	74,2	70,1	64,9	60,4	56,5
	One		2,9	5,2	7,1	8,6	10,1	10,8	11,0	11,5
	Ol		3,0	4,6	5,9	6,2	6,7	6,5	6,2	6,5
27	Ane		90,9		81,5		73,7		63,6	49,8
	One		2,6		6,8		9,3		10,1	10,1
	Ol		2,6		5,8		6,5		6,3	7,3
30	Ane		93,5	89,3	82,3					
	One		2,7	5,2	7,5					
	Ol		2,1	4,2	5,3					
33	Ane		85,8			69,4		55,9		37,7
	One		2,6			9,0		9,9		10,3
	Ol		3,2			6,3		6,4		6,3

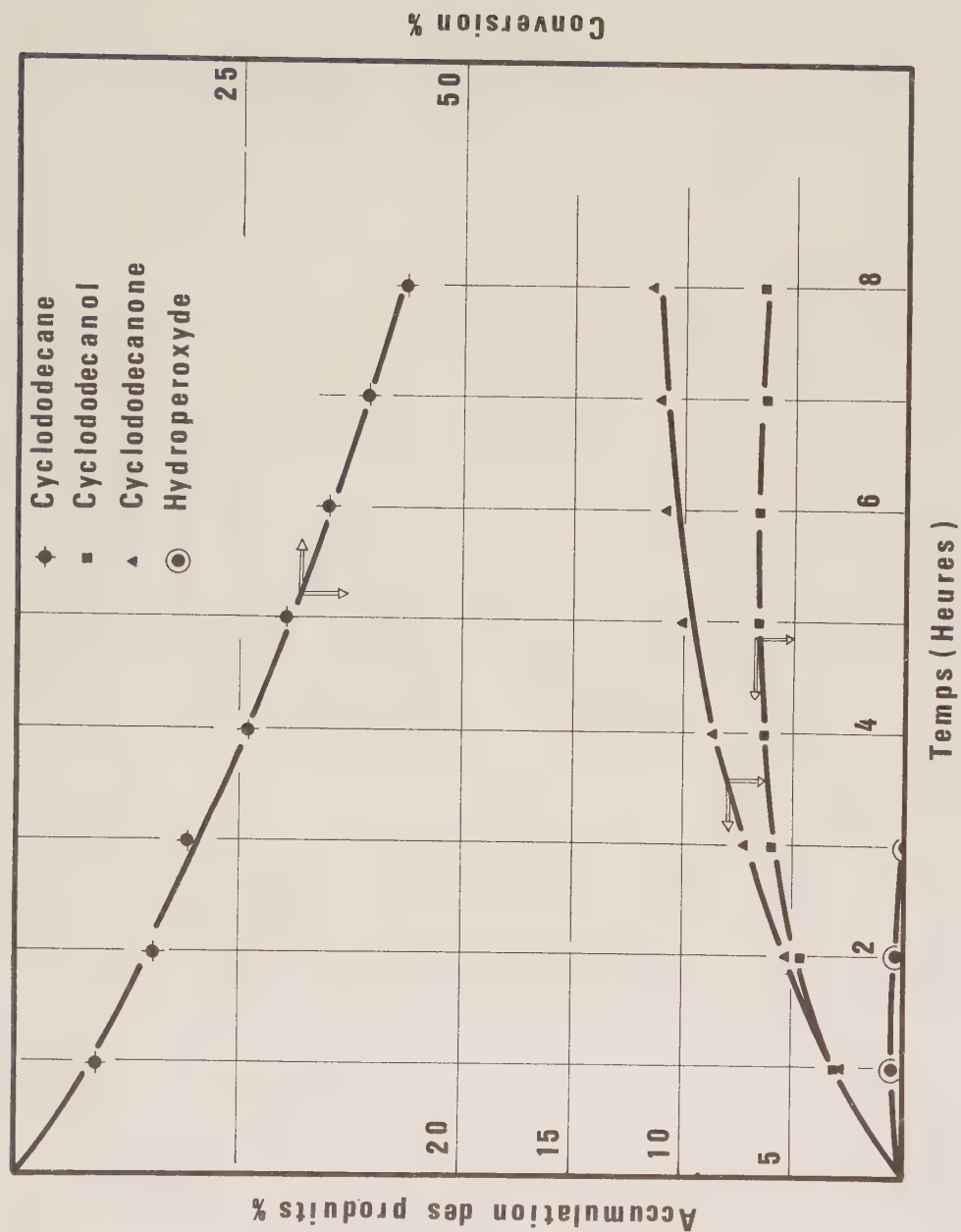


Fig 2.17 150 °C, 900 t/mn, Co - Concentrations en fonction du temps

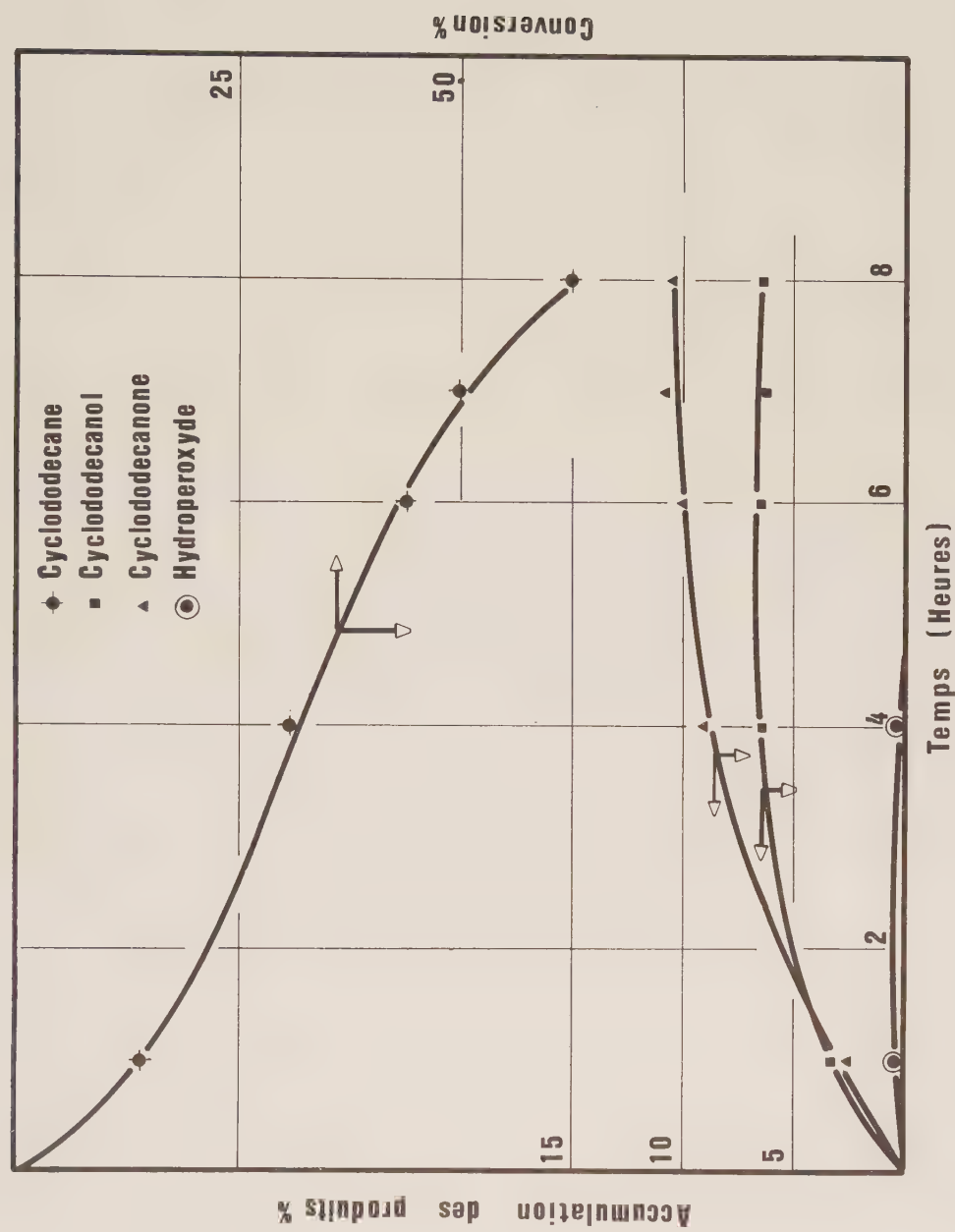


Fig 2 18 175 °C, 900 t/mn, Co - Concentrations en fonction du temps

TABLEAU VIII
=====

Essai	Temps		30 mn	1 h	1h30	2 h	2 h30	3 h	3 h 30	4 h	4 h30	5 h
34	Ane One Ol			67,3 7,5 3,7		50,6 10,4 5,1		37,9 10,0 4,9		36,1 8,8 4,2		
35	Ane One Ol		77,9 5,5 3,0	65,4 8,0 4,9	62,3 9,2 5,5	45,7 9,1 5,3	42,6 10,3 4,7	23,2 6,5 3,5				
36	Ane One Ol		80,0 4,7 3,2	69,6 7,1 3,9	63,9 8,6 5,0	61,6 10,2 5,2	52,2 10,3 6,2	47,9 10,7 6,1		33,8 9,8 5,7		
37	Ane One Ol			79,3 4,5 2,4		61,9 8,8 4,8		47,9 10,3 5,2		34,6 10,1 5,0		
38	Ane One Ol			85,2 2,4 1,5		56,8 8,8 5,4		47,0 9,6 5,5		37,9 9,6 5,4		
39	Ane One Ol		90,7 1,0 1,0	78,7 4,2 4,4		59,0 8,1 6,8		49,2 9,8 6,6		36,2 10,5 5,3		

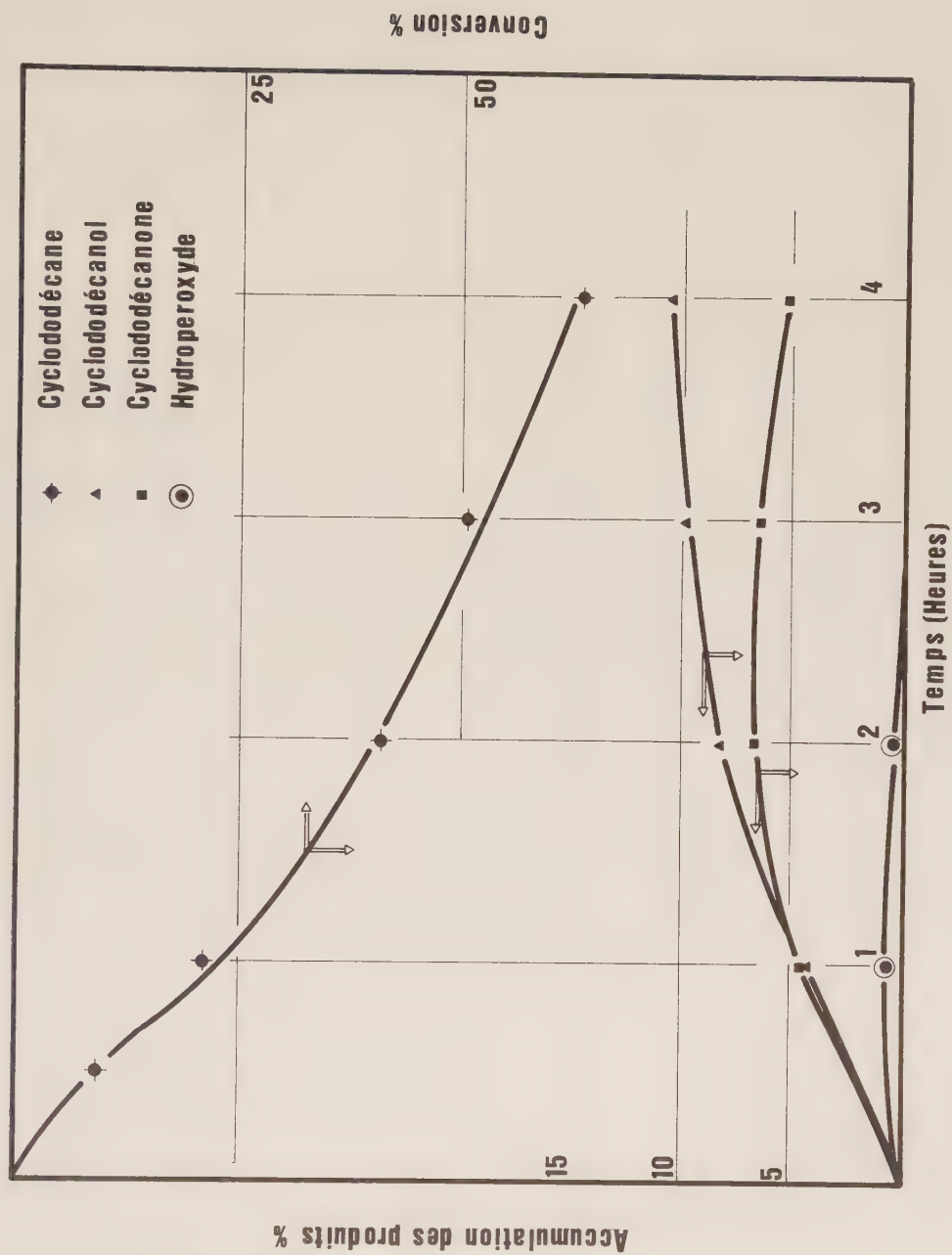


Fig 2-19 175 °C, Co, U.P. - Concentrations en fonction du temps

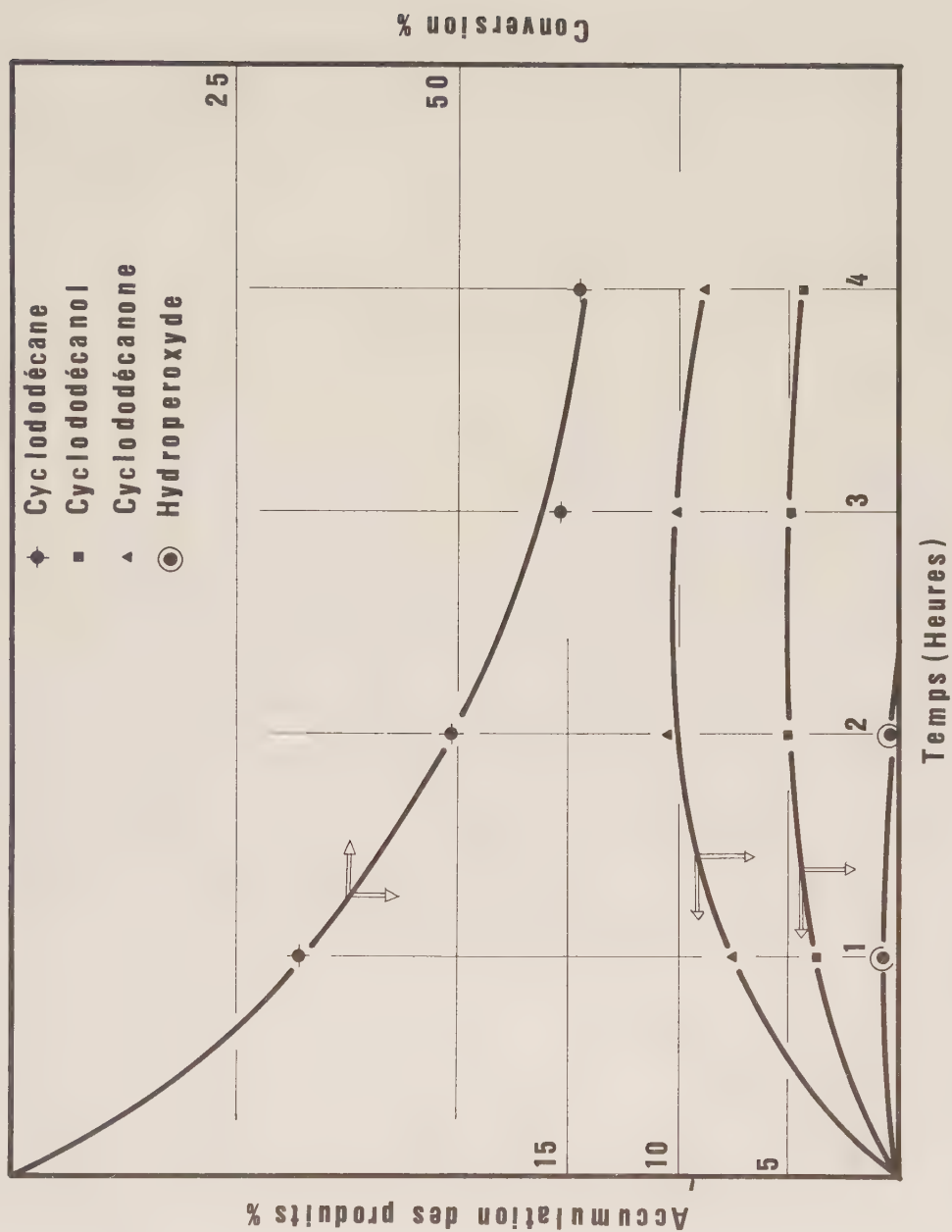


Fig 2-20 210°C, Cobalt - Concentrations en fonction du temps

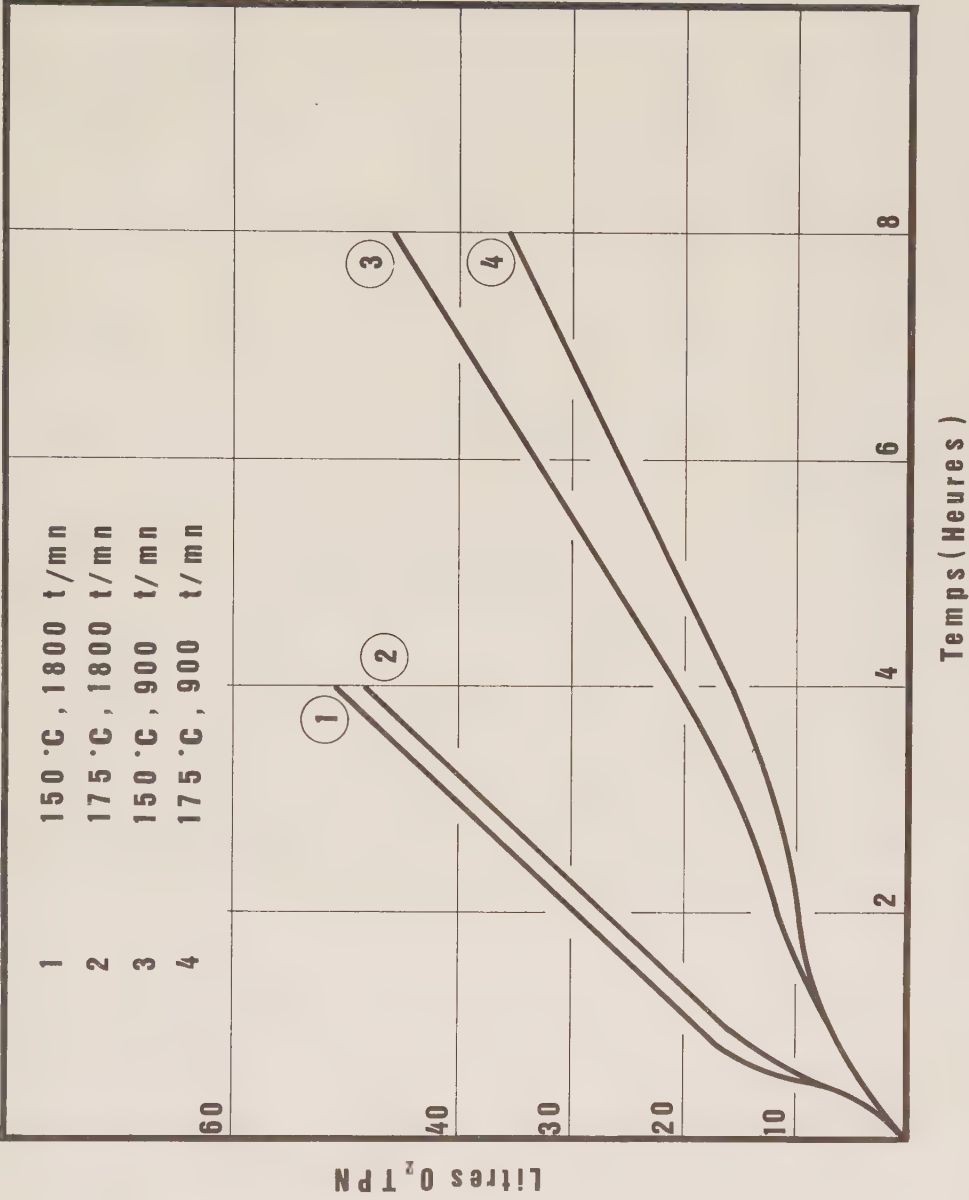


Fig2-21 Cobalt , 150°C et 175°C - Absorption d'oxygène

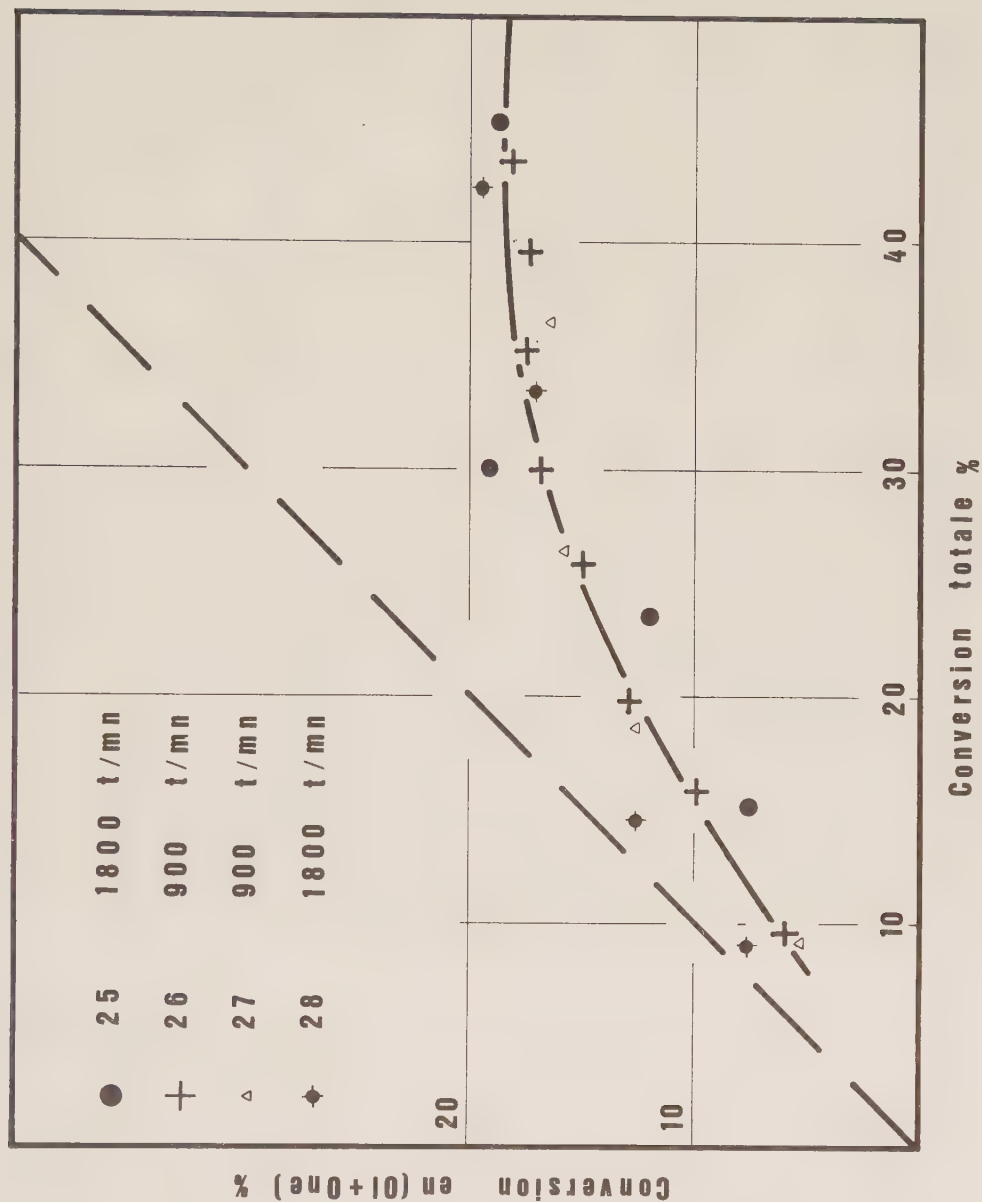


Fig 2.22 150°C , Co - Sélectivité en Ol + One

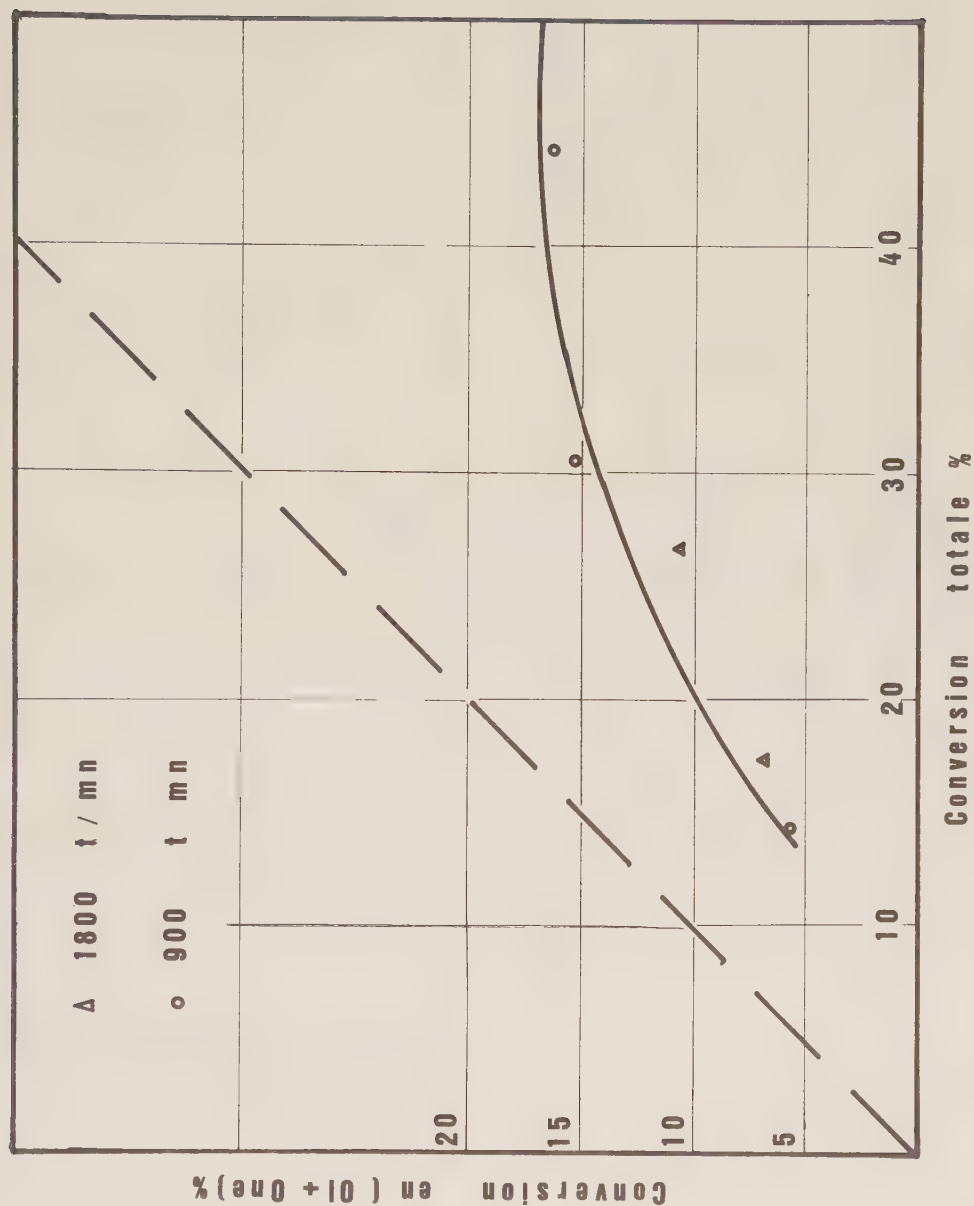


Fig 2. 23 175°C, Co - Sélectivité en Ol + One

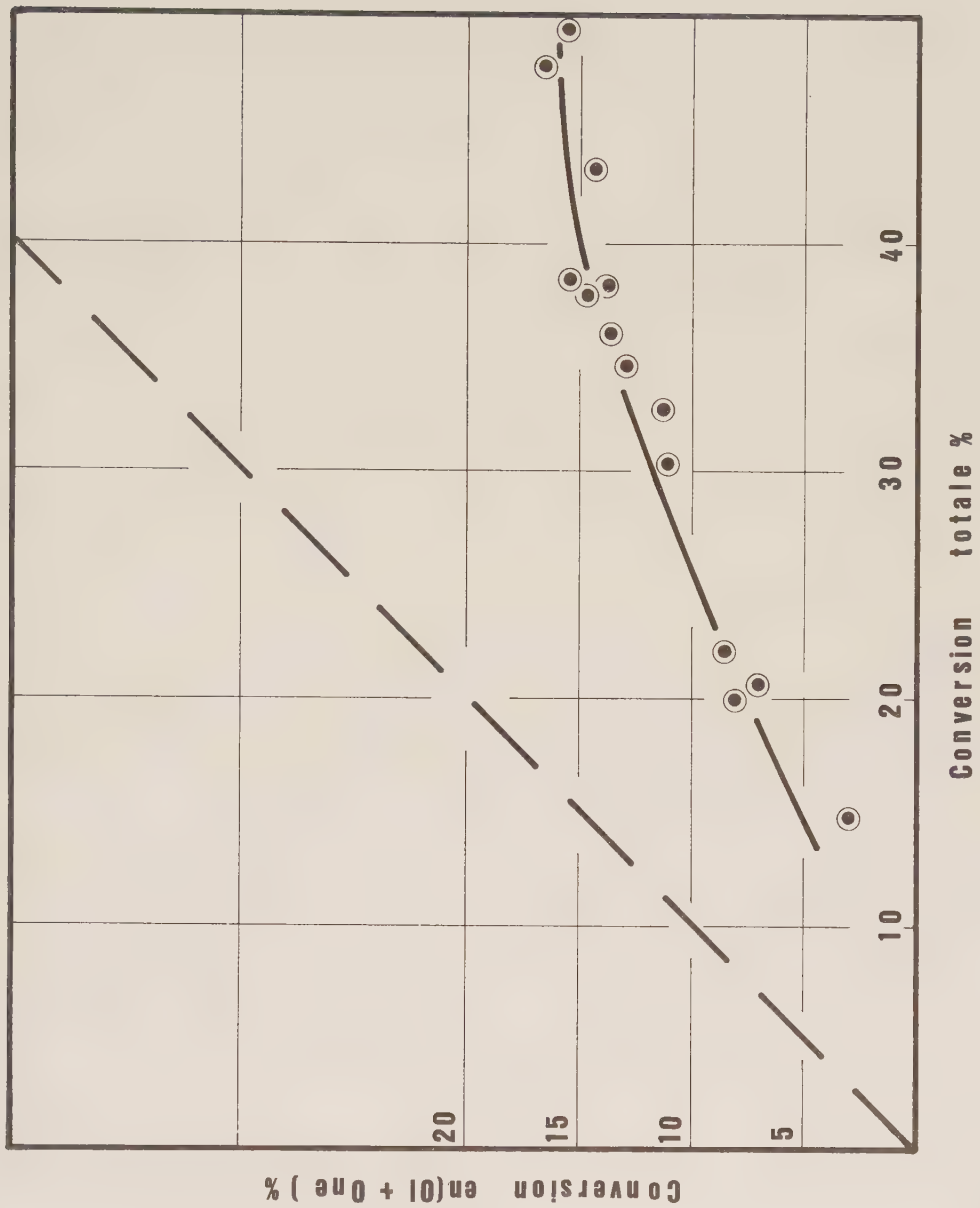


Fig 2-24 210 °C, Co - Sélectivité en 0l + 0ne

T R O I S I E M E P A R T I E

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Caractéristiques du régime réactionnel

L'étude préalable concernant le mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité a montré que l'on ne pouvait avoir une action tangible que si une partie importante de l'oxygène était consommée dans le film.

D'autre part les résultats expérimentaux obtenus ne pourront être utilisés pour constituer un modèle cinétique que si nous pouvons apprécier la limitation de la réaction par la diffusion.

I - ANALYSE DE RESULTATS EXPERIMENTAUX - =====

I.1. - Absorption expérimentale d'oxygène

Si nous examinons les courbes expérimentales d'absorption d'oxygène par unité de volume de réacteur, nous constatons que l'on peut distinguer trois régimes en fonction du temps :

- Une période d'induction, plus ou moins courte, parfois nulle, où l'absorption reste faible.

- Une période de croissance rapide de l'absorption, plus marquée dans les réactions catalysées, absente dans les réactions non catalysées à 150° C.

- Une période finale, où la vitesse d'absorption devient pratiquement constante.

D'autre part, l'absorption varie avec le niveau d'agitation, mais nous n'examinerons ici que les résultats obtenus à la plus forte agitation.

La valeur maximum à 210° C de la vitesse d'absorption durant la période de forte croissance est de 50 litres O₂ TPN/litre de réacteur/heure.

La valeur maximum que peut atteindre le flux volumique d'oxygène pour un facteur de réaction égal à l'unité est :

$$No_2 = K_L^\circ \quad a \quad O_i$$

Pour calculer ce flux :

K_L° a été déduit des corrélations de CALDERBANK (8) pour des bulles "rigides"

$$K_L^\circ = 0,31 \frac{\Delta \rho \, v_g}{\rho} \quad \frac{1}{Sc} - \frac{2}{3}$$

où Do_2 et sont connus (voir annexe I)

On trouve : $K_L^\circ = 0,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm x s}^{-1}$

a a été déduit d'une mesure photographique de la taille moyenne des bulles dans le réacteur et d'une mesure de l'expansion, qui a donné :

$$d_B \simeq 0,5 \text{ mm} \quad \varepsilon \simeq 10 \%$$

$$a = \frac{6 \, \varepsilon}{d_B} \simeq 12 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

La valeur de la solubilité O_i est connue (voir Annexe II).

Le flux trouvé dans ces conditions est :

$$No_2 = 97 \text{ litres } O_2 \text{ TPN /litre de réacteur/heure.}$$

Même si l'on admet pour cette valeur calculée une très large marge d'erreur, les valeurs expérimentales de flux sont nettement inférieures à cette valeur limite.

Nous pouvons donc conclure que le facteur de réaction est égal à l'unité, c'est à dire que la réaction chimique n'accélère pas le transfert.

I.2. - Influence de l'agitation sur la conversion

Si nous comparons la conversion au bout d'un temps de réaction donné et pour diverses puissances d'agitation, nous constatons que la conversion est une fonction croissante de la puissance injectée.

Sur la figure (3-1) nous avons porté la conversion obtenue au bout d'un temps donné (deux heures pour les oxydations à 175° C avec l'ADBN et pour les oxydations catalysées par le naphhténate de cobalt, trois heures pour les oxydations à 150° C avec l'ADBN), en fonction de la vitesse de rotation de la turbine.

Nous constatons deux phénomènes :

a) La conversion croît avec l'agitation, passant pratiquement du simple au double lorsqu'on passe de 900 à 1 800 t/mn.

b) Dans les oxydations initiées par l'ADBN à 150° C, la conversion tend vers un palier lorsque l'agitation augmente.

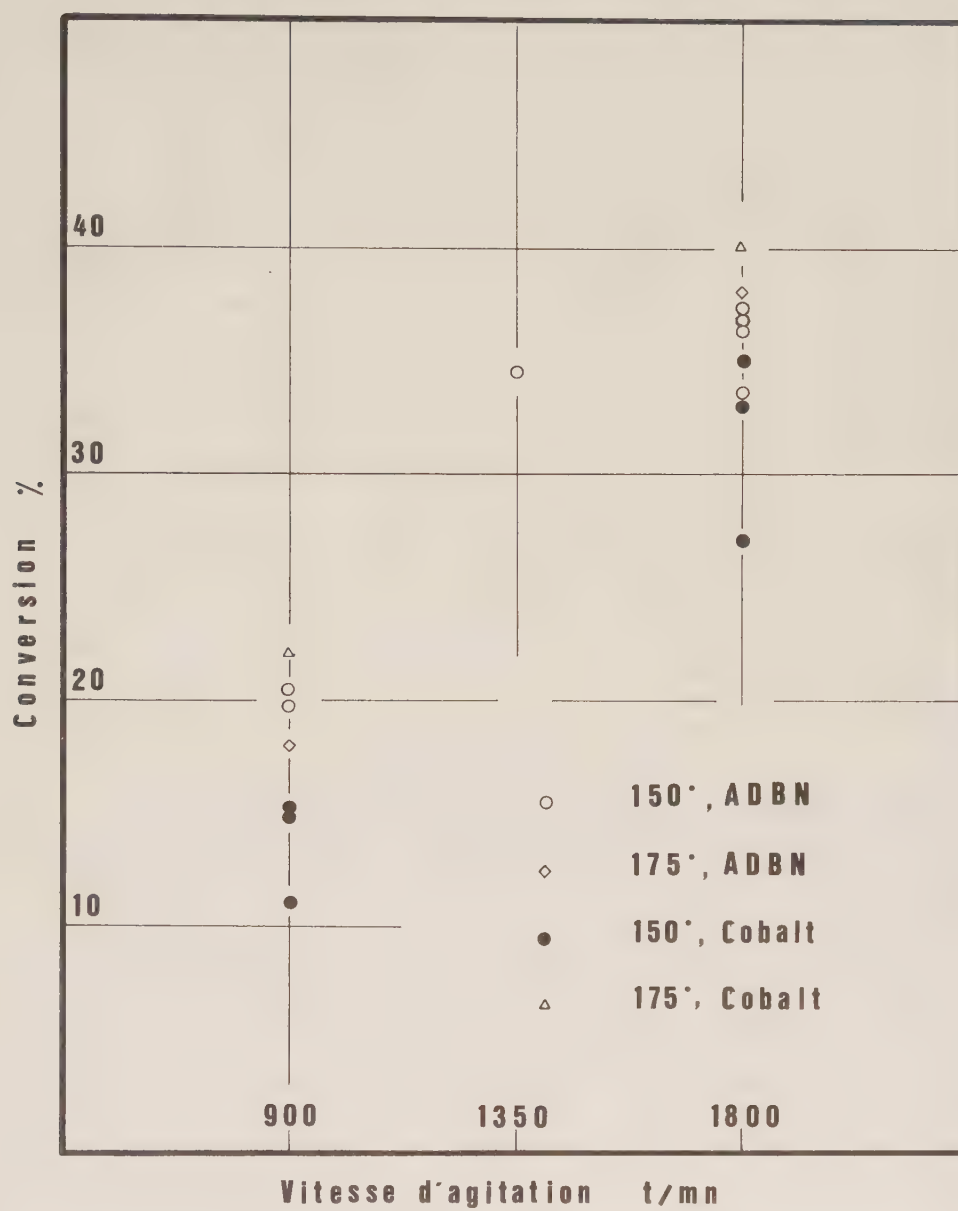
Ceci est recoupé, mais avec une moindre précision, par les bilans en oxygène sur la phase gazeuse.

Ces résultats imposent un certain nombre de conclusions :

a) L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène n'est certainement pas nul. S'il l'était, une variation du flux d'oxygène ne se traduirait pas par une variation de conversion.

b) La diffusion limite la réaction. On n'est donc pas, au moins aux faibles vitesses d'agitation, en régime cinétique.

c) Le palier constaté aux fortes agitations et à 150° C avec initiation par l'ADBN peut s'interpréter de plusieurs façons :



**Fig 3 - 1 Variation de la conversion
avec l'agitation**

- L'aire interfaciale, au delà d'une certaine limite, ne croît plus avec l'agitation.

- L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène varie avec la concentration en oxygène au sein du liquide et tend vers zéro. Or la concentration au sein du liquide est gouvernée par l'agitation.

- Enfin il se peut que, aux fortes agitations, nous ayons atteint la saturation en oxygène du liquide. Nous serions alors par définition en régime cinétique.

La première hypothèse est à rejeter : une observation photographique du réacteur montre un accroissement notable de l'aire interfaciale lorsqu'on passe de 1 350 t/mn à 1 800 t/mn.

D'autre part des études antérieures de la variation de K_L° a en fonction de la puissance injectée ne montrent pas de paliers à ces niveaux de puissance. (cf. MEHTA et SHARMA (29), REITH (36)).

Pour conclure en ce qui concerne les deux dernières hypothèses, il faudrait connaître la concentration en oxygène au sein du liquide.

C'est ce que l'on va essayer de déterminer.

II - NOMBRE DE HATTA ET FRACTION D'OXYGENE CONSOMMEE DANS LE FILM

=====

Nous avons vu que la fraction d'oxygène qui atteignait le sein du liquide était :

$$F = \frac{O_l \text{ ch Ha} - O_i}{O_l - O_i \text{ ch Ha}}$$

La fraction consommée dans le film sera $1 - F$

Nous allons essayer de calculer la concentration O_l d'oxygène au sein du liquide et le nombre de Hatta Ha .

II - 1 - Hypothèses

Nous supposons que nous connaissons :

- O_i déterminé expérimentalement (Voir annexe I)
- K_L^o , D_{O_2} , calculés à partir de correlations.
- N_{O_2} mesuré expérimentalement. (ramené à l'unité de volume de liquide dans la réaction).

Nous exprimerons l'aire interfaciale en surface ramenée à l'unité de volume du liquide dans le réacteur

$$a' = a (1 + \xi) \quad \text{fraction de vide}$$

D'autre part, nous négligerons le volume du film devant le volume total du liquide. Cette hypothèse est réaliste puisque le volume du film est inférieur à 1% du volume total.

La vitesse de disparition de l'oxygène par réaction chimique dépend de l'ensemble des réactions dans lesquelles il entre en jeu. En première approximation, et pour une conversion donnée, nous écrirons :

$$V_{O_2} = K_c (O_2)^m$$

m étant l'ordre de la réaction.

II - 2 - Calcul du nombre de Hatta et de O_L

De la façon la plus générale, le flux volumique d'oxygène à l'interface s'écrit :

$$N_{O_2} = \frac{Ha}{th \ Ha} \quad K_L^\circ \ a' \ (O_i - O_L / ch \ Ha)$$

avec :

$$Ha = \frac{1}{K_L^\circ} \sqrt{\frac{2}{m+1} \quad K_c \quad (O_i)^{m-1} \quad D_{O_2}}$$

soit encore :

$$O_L = ch \ Ha \ (O_i - \frac{N_{O_2} \ th \ Ha}{Ha \ K_L^\circ \ a'})$$

$$K_c = \frac{m+1}{2} \frac{(K_L^\circ)^2 \ Ha^2}{(O_i)^{m-1} \ D_{O_2}}$$

Si nous faisons un bilan matière sur le sein du liquide, en négligeant le volume du film, nous pouvons écrire que tout l'oxygène qui atteint le sein du liquide est consommé par réaction chimique.

$$\text{Nous avons donc :} \quad F \ N_{O_2} = K_c \ (O_L)^m$$

équation qui, en tenant compte des précédentes, est de la forme :

$$f \ (Ha, \ m, \ a') = 0$$

Nous avons résolu numériquement cette équation pour diverses valeurs de m et a' et pour les deux valeurs mesurées de N_{O_2} lorsque l'agitation varie, à savoir :

$$\begin{aligned} N_{O_2} &= 8,5 \text{ l } O_2 \text{ TPN / l / h} \\ N_{O_2} &= 20 \text{ l } O_2 \text{ TPN / l / h} \end{aligned}$$

Les résultats de ce calcul sont exprimés pour le cas $m = 1$ (valeur la plus probable comme nous le verrons), par la figure 3-2.

Pour $m \neq 1$, nous avons trouvé que les conclusions étaient sensiblement identiques.

La solution du problème physique, à savoir la valeur de H_a et de O_L , sera connue lorsque l'on connaîtra la valeur de a' .

II - 3 - Interprétation des résultats

Sur la figure 3 - 2 nous voyons que :

a) la fraction F qui atteint le sein du liquide est toujours voisine de 1, quel que soit a' .

b) le nombre de Hatta a toujours une valeur inférieure à 1, de l'ordre de $1 - 10^{-1}$. Il ne croît que pour les très faibles valeurs de a' , qui sont des valeurs improbables.

c) enfin le rapport O_L / O_i est une fonction croissante de a' .

Les résultats complets montrent que si F et Ha varient faiblement avec l'ordre m , O_L / O_i est absolument indépendant de l'ordre de la réaction.

Ceci s'explique très facilement, étant donné la faible valeur de Ha , on peut écrire :

$$N_{O_2} = K_L^\circ a' (O_i - O_L)$$

$$\text{soit : } O_L / O_i = 1 - \frac{N_{O_2}}{K_L^\circ a' O_i} \quad \text{fonction de } a' \text{ seulement.}$$

D'autre part :

$$F = \frac{O_L \text{ ch } Ha - O_i}{O_L - O_i \text{ ch } Ha} \longrightarrow 1$$

La réaction a donc lieu presque uniquement au sein du liquide.

Si nous examinons les deux courbes $O_L / O_i = f(a)$ correspondant aux deux flux N_{O_2} mesurés expérimentalement, nous voyons que la condition

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{O_{L2}}{O_{L1}} \right)^m \simeq 2$$

qui correspond au rapport des vitesses de réaction lorsqu'on passe de l'agitation 900 tours/mn à l'agitation 1800 tours/mn ne peut être satisfaite que si :

- L'ordre m est voisin de 1.

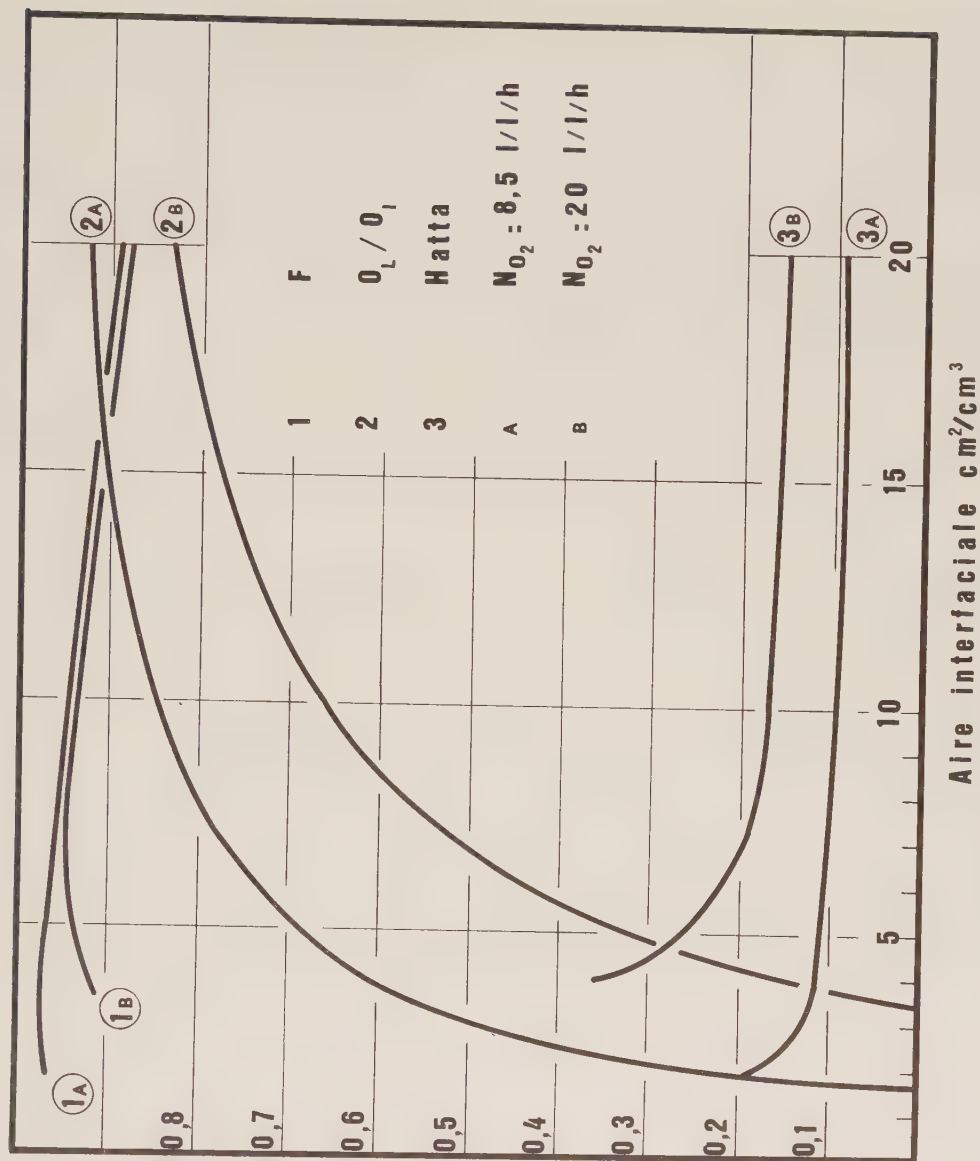


Fig 3-2 Calcul du nombre de Hatta

$$m = 0,5 \text{ imposerait déjà } \frac{O_{L2}}{O_{L1}} \gg 4$$

$m = 0,1$ imposerait $O_{L2}/O_{L1} \gg 1000$, ce qui est irréalisable.

- Dans le cas des faibles agitations, on est dans la partie fortement croissante de la courbe $O_L / O_i = f(a)$.

Ceci permet de délimiter la valeur de l'aire interfaciale dans ce cas.

On en déduit les valeurs de F, Ha et Kc correspondantes.

En exprimant l'égalité des constantes de vitesse dans les deux cas, on obtient une estimation de l'aire interfaciale correspondant aux fortes agitations.

Vitesse d'agitation	Kc	Aire interfaciale
900 t/mn	$5 - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	2 cm ² / cm ³
1800 t/mn	$5 - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	10 - 15 cm ² / cm ³

L'hypothèse émise au chapitre précédent d'un ordre devenant nul est donc irréaliste.

A 150° C, dans le cas de l'initiation par l'ADBN, il faut donc admettre que le liquide est saturé en oxygène à forte agitation, donc que l'on est en régime cinétique.

III - ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION

=====

Nous avons calculé l'énergie apparente d'activation de la réaction dans le cas des oxydations catalysées par le naphtenate de cobalt à 150, 175 et 210 ° C de deux manières différentes.

a) En portant le logarithme de la vitesse de réaction pour une conversion donnée en fonction de l'inverse de la température. La vitesse est mesurée par la pente de la courbe de disparition du cyclodécane pour des conversions inférieures à 20 %.

b) En portant le logarithme de l'inverse du temps nécessaire pour atteindre une conversion donnée en fonction de l'inverse de la température.

Dans les deux cas on obtient une énergie apparente d'activation qui est de l'ordre de 3 - 4 Kcal/mole (figure 3 - 3)

Ce résultat est inattendu. En effet, nous avons vu dans les chapitres précédents que nous étions proches du régime cinétique.

Or en régime cinétique : $N_{O_2} = K_c (O_i) = K_0 e^{-\frac{E_v}{RT}} (O_i)$

Donc l'énergie apparente d'activation est égale à l'énergie vraie d'activation de la réaction chimique.

Dans le cas du régime diffusionnel établi

$$N_{O_2} = H_a K_L^0 a_{O_i} = \sqrt{K_c} \sqrt{D_{O_2}} a_{O_i}$$

soit
$$N_{O_2} = \sqrt{K_0} 1^{-\frac{E_v/2}{RT}} \sqrt{D_{O_2}} a_{O_i}$$

L'énergie apparente d'activation est égale à la moitié de l'énergie vraie d'activation.

Comme nous sommes situés entre ces deux régimes limites, nous devrions avoir :

$$E_v / 2 < E_{app} < E_v$$

C'est à dire une énergie apparente d'activation comprise entre 13 et 26 Keal / mole (cf BERESIN (2)). Or nous avons beaucoup moins.

Cet écart peut s'expliquer de la manière suivante :
soit le flux total :

$$N_{O_2} = \frac{Ha}{th \cdot Ha} K_L^o a (O_i - O_L / ch \cdot Ha)$$

Le flux qui atteint le sein du liquide est :

$$F N_{O_2} = \frac{O_L \cdot ch \cdot Ha - O_i}{O_L \cdot O_i \cdot ch \cdot Ha} \times \frac{Ha}{th \cdot Ha} K_L^o a (O_i - \frac{O_L}{ch \cdot Ha})$$

soit encore :

$$F N_{O_2} = \frac{Ha}{th \cdot Ha} K_L^o a \left(\frac{O_i}{ch \cdot Ha} - O_L \right)$$

En admettant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène, un bilan matière sur le sein du liquide donne :

$$F N_{O_2} = K_c O_L$$

soit :

$$\frac{Ha}{th \cdot Ha} K_L^o a \left(\frac{O_i}{ch \cdot Ha} - O_L \right) = K_c O_L$$

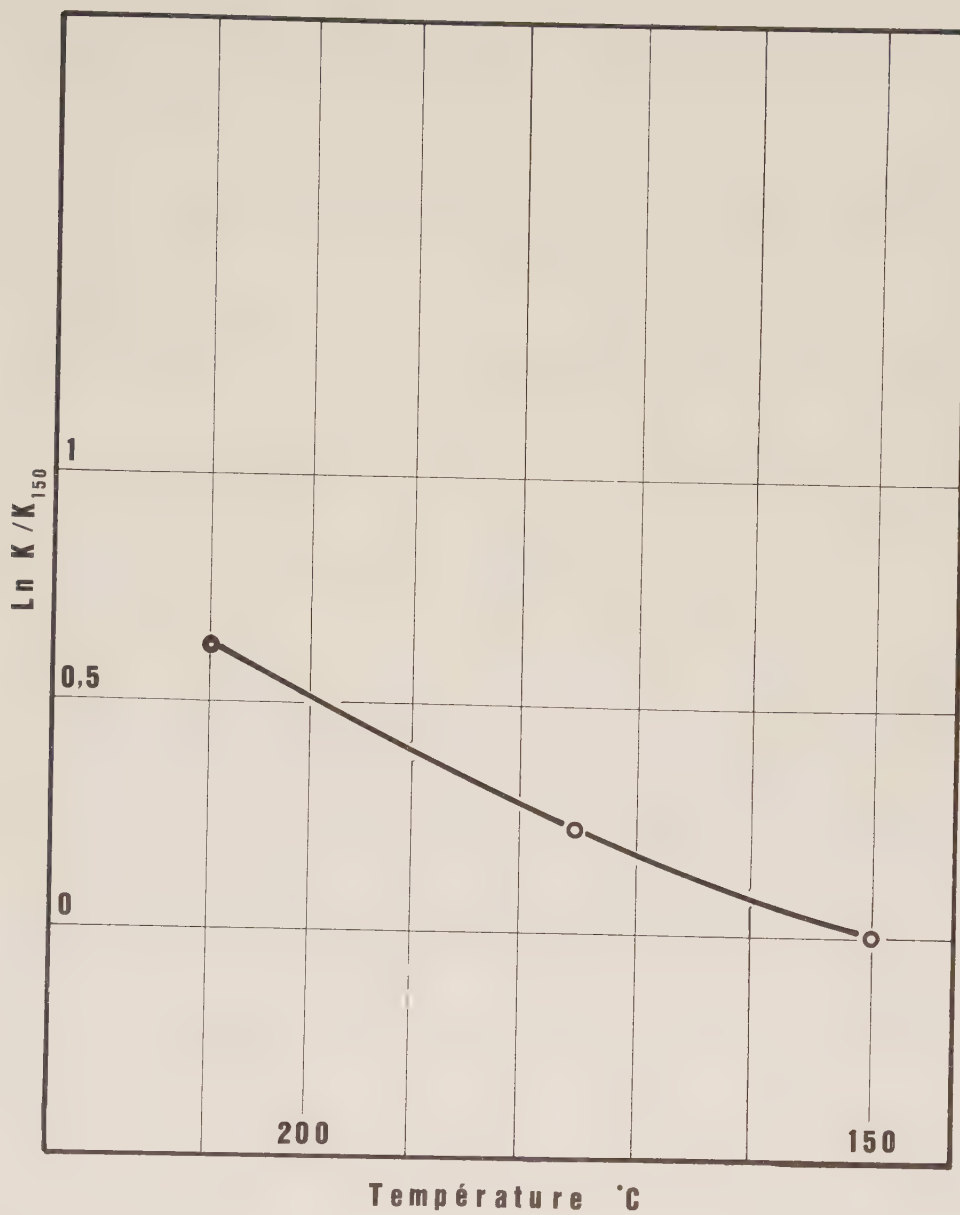
On en tire : $O_L = \frac{Ha K_L^o a O_i}{sh \cdot Ha (K_c + \frac{Ha K_L^o a}{th \cdot Ha})}$

En reportant cette valeur dans l'expression de flux global, on trouve :

$$N_{O_2} = K_c O_i \frac{\phi + a \delta}{\phi + \frac{K_c}{K_L^o a}}$$

où : $\phi = \frac{Ha}{th \cdot Ha}$ facteur de réaction

$\delta = \frac{D_{O_2}}{K_L^o}$ épaisseur du film



**Fig 3-3 Calcul de l'énergie
apparente d'activation**

Entre deux températures T_1 et T_2 où la constante cinétique a les valeurs K_1 et K_2 et le facteur de réaction, les valeurs ϕ_1 et ϕ_2 le rapport des flux est :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{K_2}{K_1} \frac{\phi_2 + a \delta}{\phi_1 + a \delta} \frac{\phi_1 + K_1 / K_L^\circ a}{\phi_2 + K_2 / K_L^\circ a}$$

La solubilité O_i , le coefficient de transfert K_L° , l'épaisseur δ et l'aire interfaciale a étant considérés comme indépendants de la température,

Le nombre sans dimension $a \delta$ représente le rapport du volume du film au volume total du liquide. Il est en général faible et on pourra souvent le négliger devant ϕ_1 et ϕ_2 , qui sont supérieurs ou égaux à 1.

On aura alors :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{K_2}{K_1} \frac{\phi_2}{\phi_1} \frac{\phi_1 + K_1 / K_L^\circ a}{\phi_2 + K_2 / K_L^\circ a}$$

Si K_1 et K_2 sont faibles devant $K_L^\circ a$, on a :

$$\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{K_2}{K_1}$$

Si K_1 et K_2 sont très grands devant $K_L^\circ a$, on a :

$$\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{\phi_2}{\phi_1} \quad \text{qui vaut alors} \quad \frac{Ha_2}{Ha_1} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Pour des valeurs intermédiaires, nous avons fait un calcul numérique complet entre 150 et 220 ° C avec les valeurs numériques suivantes :

$$E_v = 25 \text{ Kcal/ mole}$$

$$Kc_{150^\circ} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$K_L^\circ = 0,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \times \text{s}^{-1}$$

$$D_{O_2} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$O_i = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles cm}^{-3}$$

L'aire interfaciale varie de 0,1 à 20 cm² / cm³

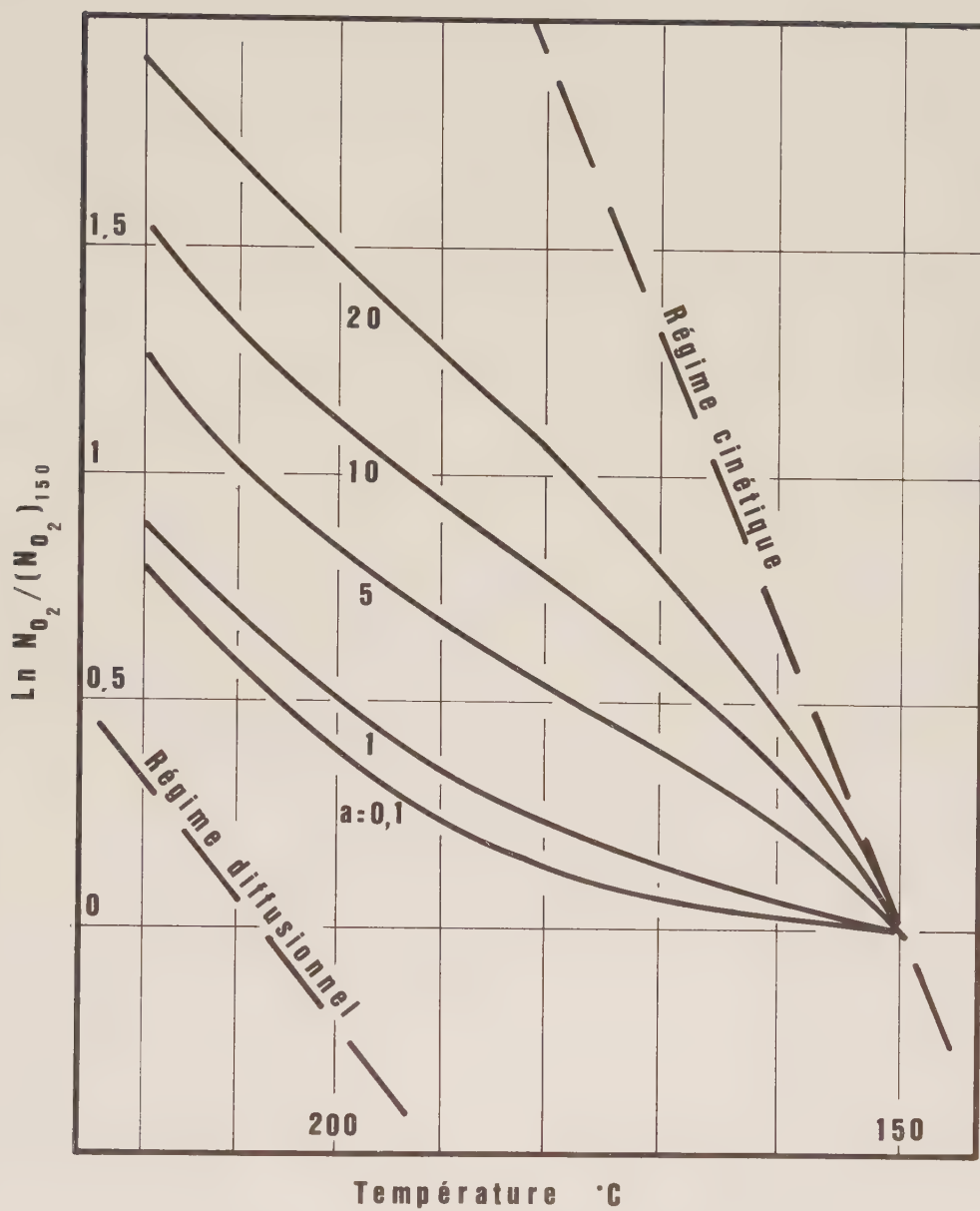
Sur la figure 3 - 4 nous avons porté $\ln N_{O_2}$ en fonction de l'inverse de la température absolue

Nous voyons que le rapport N_2/N_1 ou l'énergie apparente d'activation, passe par un minimum lorsqu'on passe du régime cinétique au régime diffusionnel.

Ce minimum est d'autant plus faible que a est faible, c'est à dire que Kc/K_L° est grand pour une valeur donnée de Kc .

C'est ce que laissait prévoir l'expression analytique de N_2/N_1 , qui est en effet une fonction croissante de $K_L^\circ a$.

Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas continuité de la variation de l'énergie apparente d'activation entre le régime cinétique et le régime diffusionnel, mais passage par un minimum qui correspond à la phase d'épuisement en gaz au sein du liquide.



**Fig 3.4 Variation du flux d'absorption
avec la température**

IV - CONCLUSIONS

La réaction ne se produit pas en régime cinétique. Elle l'approche seulement dans certaines circonstances (grande vitesse d'agitation, 150° C, A D B N initiateur.)

La vitesse de conversion est limitée par la diffusion. Mais en retour la réaction n'accroît pas le transfert de matière.

Nous sommes donc dans un régime de transition entre le régime cinétique et le régime purement diffusionnel, régime que l'on peut décrire ainsi :

- le sein du liquide n'est pas saturé en oxygène, mais sa concentration n'y est pas nulle.
- la quasi-totalité de la réaction a lieu au sein du liquide c'est à dire en milieu homogène.
- Le facteur de réaction reste sensiblement égal à l'unité.
- l'énergie d'activation du phénomène de transfert passe par un minimum. Ce minimum est d'autant plus faible que le nombre sans dimension $K_c / K_L a$ est plus grand.

QUATRIEME PARTIE
=====

CINETIQUE ET MECANISME REACTIONNEL
=====

I - COMPARAISON AU MODELE PREVU

=====

I - 1 Comparaison aux travaux de BERESIN

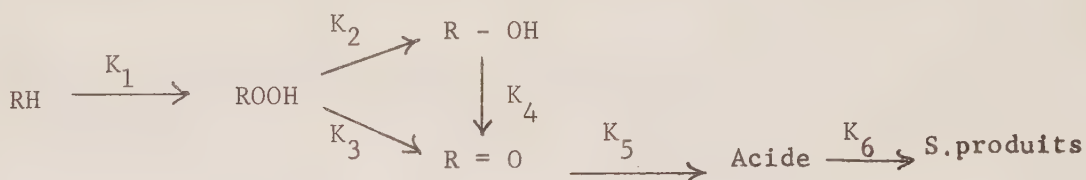
Si nous comparons les courbes d'accumulation des produits en fonction du temps, obtenues par BERESIN (2) à 150° C avec l'oxygène pur et par nous dans les mêmes conditions, nous constatons que :

- La forme générale des courbes est la même. En particulier les maxima de concentrations de chacun des produits se situent relativement aux mêmes endroits les uns par rapport aux autres, et la valeur de ces maxima est la même.

- Toutefois la vitesse de conversion est plus faible dans les oxydations de BERESIN. Elle correspond sensiblement aux oxydations à faible vitesse d'agitation dans notre cas. Ceci est normal si l'on considère que l'aire interfaciale est créée par simple barbotage du gaz dans l'expérience russe.

I - 2 Comparaison au modèle prévu

Nous avons vu que le schéma général des réactions d'oxydation confirmé par BERESIN dans le cas du cyclododécane était le suivant :



Nous supposons que, au cours de l'oxydation, la concentration en oxygène dissous au sein du liquide reste constante.

Nous admettons alors l'ordre un dans les diverses étapes de la réaction par rapport au produit à oxyder.

Nous écrirons donc :

$$\frac{d}{dt} (RH) = - K_1 (RH)$$

$$\frac{d}{dt} (ROOH) = K_1 (RH) - (K_2 + K_3) (ROOH)$$

$$\frac{d}{dt} (ROH) = K_2 (ROOH) - K_4 (ROH)$$

$$\frac{d}{dt} (R = O) = K_3 (ROOH) + K_4 (ROH) - K_5 (R = O)$$

Nous avons simulé ce schéma cinétique sur une calculatrice analogique en ajustant les constantes de façon à retrouver les courbes expérimentales d'accumulation des produits .

La résolution de ce problème s'est avérée impossible. On ne peut pas obtenir la courbe d'accumulation de l'hydroperoxyde avec une décomposition d'ordre un.

Ceci recoupe les résultats de BERESIN qui dans son étude de la décomposition thermique de l'hydroperoxyde avait trouvé que la "constante" de décomposition variait en fonction de l'avancement de la réaction.

Nous avons effectivement amélioré la solution du problème en remplaçant dans le schéma la constante $(K_2 + K_3)$ par la fonction $(K_2 + K_3) = f(t)$ donnée par BERESIN.

Mais nous avons obtenu des résultats au moins aussi bon en reliant la décomposition de l'hydroperoxyde à la concentration en acide formé :

$$(K_2 + K_3) = \alpha + \beta \frac{(\text{Acide})}{(\text{Hydroperoxyde})}$$

Nous avons porté les variations de concentrations obtenues dans ce cas sur la figure 4 - 1.

On note que l'accord entre courbes calculées et courbes expérimentales est encore imparfait : une variation des constantes de vitesse en fonction de l'avancement de la réaction améliorerait certainement la solution.

En particulier la constante K_1 est probablement plus forte dans le premier stade de la réaction que par la suite.

Ceci est à rapprocher de l'étude de BERESIN sur la variation de la longueur de la chaîne cinétique en fonction de l'avancement et des divers travaux sur la cooxydation : l'oxydation compétitive des premiers produits de la réaction modifie la constante K_1 en jouant notamment sur les constantes de recombinaison des radicaux.

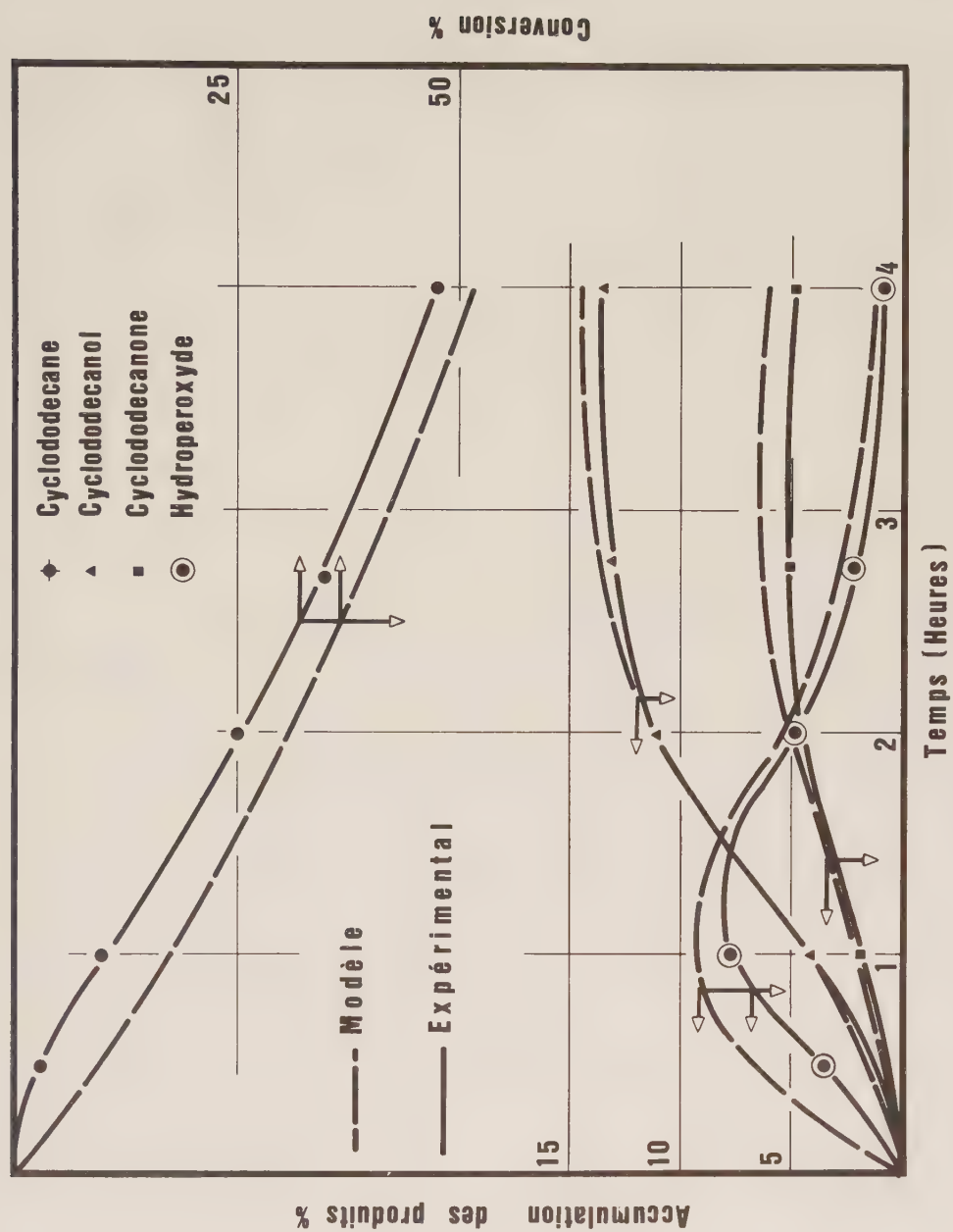


Fig 4 · 1 150°C, ADBN - Comparaison avec le modèle cinétique

II - EXPRESSION DES CONSTANTES DE VITESSE

La résolution du problème précédent a donné les constantes

$$(K_2 + K_3) = 5 K_1 + 36 K_1 \frac{(\text{Acide})}{(\text{Hydroperoxyde})}$$

$$K_2 = 0,25 (K_2 + K_3)$$

$$K_3 = 0,75 (K_2 + K_3)$$

$$K_4 = 2,3 K_1$$

$$K_5 = 3,1 K_1$$

avec $K_1 = 0,5 - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

La recherche du nombre de Hatta (cf. 3° partie) avait donné une valeur de Kc

$$Kc = 5 - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

or : $Kc (O_L) = K_1 (RH) + K_4 (ROH) + K_5 (R = O)$

soit encore pour une conversion moyenne :

$$Kc (O_L) = 1,5 K_1 (RH)$$

ce qui donne une valeur approchée de $K_1 = 0,5 - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

L'écart qui subsiste entre ces deux déterminations, est certainement dû au fait que les modèles cinétiques choisis sont approximatifs.

On prendra l'ordre de grandeur

$$K_1 = 1 - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

III - INFLUENCE DU SEL DE COBALT SUR LE MECANISME DE LA REACTION =====

III - 1 - Influence sur le rapport One/Ol initial

A 150° C la comparaison des oxydations, soit initiées thermiquement, soit catalysées par le naphténate de cobalt, montre que la répartition initiale en alcool et cétone est différente.

	A D B N	Co ⁺⁺
One / Ol	2,1	1

La somme One + Ol étant sensiblement la même dans les deux cas pour de faibles conversions.

La présence d'un sel de cobalt semble donc favoriser la formation de cyclododécanol au détriment de la cyclododécanone.

III - 1-2- Interprétation.

Ceci est à rapprocher des travaux de DENISOV(11) sur l'action des sels de cobalt dans l'oxydation du cyclohexane : il a montré que le sel bivalent de cobalt, non seulement initialise les chaînes cinétiques, mais peut aussi les terminer donc inhiber la réaction. Le passage de l'hydroperoxyde à la cétone est plus sensible à ce type d'inhibition que le passage de l'hydroperoxyde à l'alcool.

III - 1-3 - Variation du phénomène avec la température

A 210° C, en présence de cobalt, on retrouve un rapport One/Ol initial voisin de 2, c'est à dire comparable à celui que l'on avait à 150° C dans les oxydations initiées par l' A D B N.

La réaction de passage de l'hydroperoxyde à la cétone semble donc avoir une énergie d'activation plus grande que la réaction de passage à l'alcool.

III - 2 - Influence du sel de cobalt sur la sélectivité

Que ce soit à 150° ou à 175° C, nous constatons que la sélectivité des réactions catalysées par le cobalt est inférieure à celle obtenue à même température dans les oxydations initiées thermiquement.

Cet écart serait encore plus grand si l'on considérait la sélectivité en (hydroperoxyde + Ol + One) et non celle en (Ol + One). En effet, dans le cas des oxydations catalysées, la concentration en hydroperoxyde est pratiquement nulle.

La présence d'un sel de cobalt active donc davantage l'oxydation du cyclododécanol et de la cyclododécanone que celle du cyclododécane lui-même.

IV - MECANISME DE LA DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE

IV - 1 - Corrélation entre la longueur de la période d'induction et la sélectivité.

Les seules variations notables de sélectivité sont celles constatées à 150 ° C dans le cas de l'initiation thermique.

Malgré des conditions opératoires rigoureusement identiques (même agitation, même concentration en A D B N ...), on constate :

- La présence d'une période d'induction plus ou moins longue.

- Des sélectivités initiales assez différentes. Le maximum des courbes, Conversion en Ol + One = f (conversion totale) est sensiblement le même, mais est atteint pour des conversions totales plus ou moins grandes.

Il semble exister une corrélation entre ces deux phénomènes : à une période d'induction longue correspondrait une meilleure sélectivité initiale.

A 160 et 175 ° C, toujours dans les mêmes conditions expérimentales, les sélectivités sont par contre très reproductibles : or, la période d' induction a pratiquement disparu.

IV - 2 Corrélation entre la variation du rapport initial One/Ol et la sélectivité

Si nous examinons toujours les réaction à 150° C initiées par l'A D B N, on constate que les rapports entre cyclododécanone et cyclododécanol, formés aux faibles conversions varient d'une oxydation à l'autre.

Nous avons mesuré ce rapport entre 5 et 10 % de conversion. Dans le tableau ci-dessous, nous les comparons aux sélectivités pour 10 % de conversion.

	One / Ol	Sélectivité
0 8	1,63	0,90
0 9	2,38	0,60
1 0	2,00	0,85
1 1	1,72	0,70
1 2	2,77	0,60

Nous constatons que la sélectivité initiale décroît quand le rapport One/Ol augmente.

IV - 3 Interprétation

Les écarts de sélectivité constatés sont donc dûs à une modification du mécanisme de la décomposition de l'hydroperoxyde. Celle-ci est plus ou moins orientée vers la production d'alcool, ce qui modifie la sélectivité.

D'autre part, ce phénomène semble lié à la longueur de la période d'induction, c'est à dire à la concentration stationnaire initiale en radicaux.

Ceci est à rapprocher de deux travaux antérieurs :

- celui, déjà cité, de DENISOV (11) concernant l'oxydation de cyclohexane en présence d'un sel de Cobalt : Celui-ci est inhibiteur radicalaire d'une certaine phase de la réaction. On constate alors une orientation de mécanisme vers la production de l'alcool.

- Celui de BERESIN (5) concernant l'étude par la méthode d'inhibition de l'oxydation du cyclododécane.

Si on ajoute au cours de l'oxydation un inhibiteur radicalaire, l' α -naphthol, au milieu réactionnel, on constate que la production de cyclododécanone est arrêtée, alors que la formation du cyclododécanol

continue jusqu'à l'épuisement de l'hydroperoxyde.

D'autre part, en comparant la vitesse d'apparition des radicaux (mesurée suivant la disparition de l' α -naphtol) à la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde, BERESIN démontre que 10 % seulement de l'hydroperoxyde qui se décompose participe à la réaction de ramification des chaînes.

Il en conclut que l'hydroperoxyde se décompose en grande partie suivant un mécanisme non radicalaire donnant principalement l'alcool.

Donc la cyclododécanone apparaît et disparaît suivant un mécanisme radicalaire, alors que le cyclododécanol apparaît suivant un mécanisme non radicalaire, mais disparaît suivant un mécanisme radicalaire.

Nous voyons donc que si l'on freine les mécanismes radicalaires en contrôlant la concentration stationnaire en radicaux, on favorisera l'accumulation du cyclododécanol.

V - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SELECTIVITE

=====

Sur la figure 4 - 2, nous avons porté les sélectivités obtenues dans les oxydations catalysées par le naphtenate de cobalt à 150, 175 et 210 ° C.

On constate que pour une conversion donnée les sélectivités décroissent avec la température.

Dans les oxydations initiées par l'A D B N, on ne peut faire de comparaisons valables, étant donné les grandes variations de sélectivité à 150 ° C

Les énergies d'activation des réactions d'oxydation du cyclododécanol et de la cyclododécanone sont donc supérieures à celle de la réaction d'oxydation du cyclododécane.

Par conséquent, un accroissement de la température est défavorable à la sélectivité.

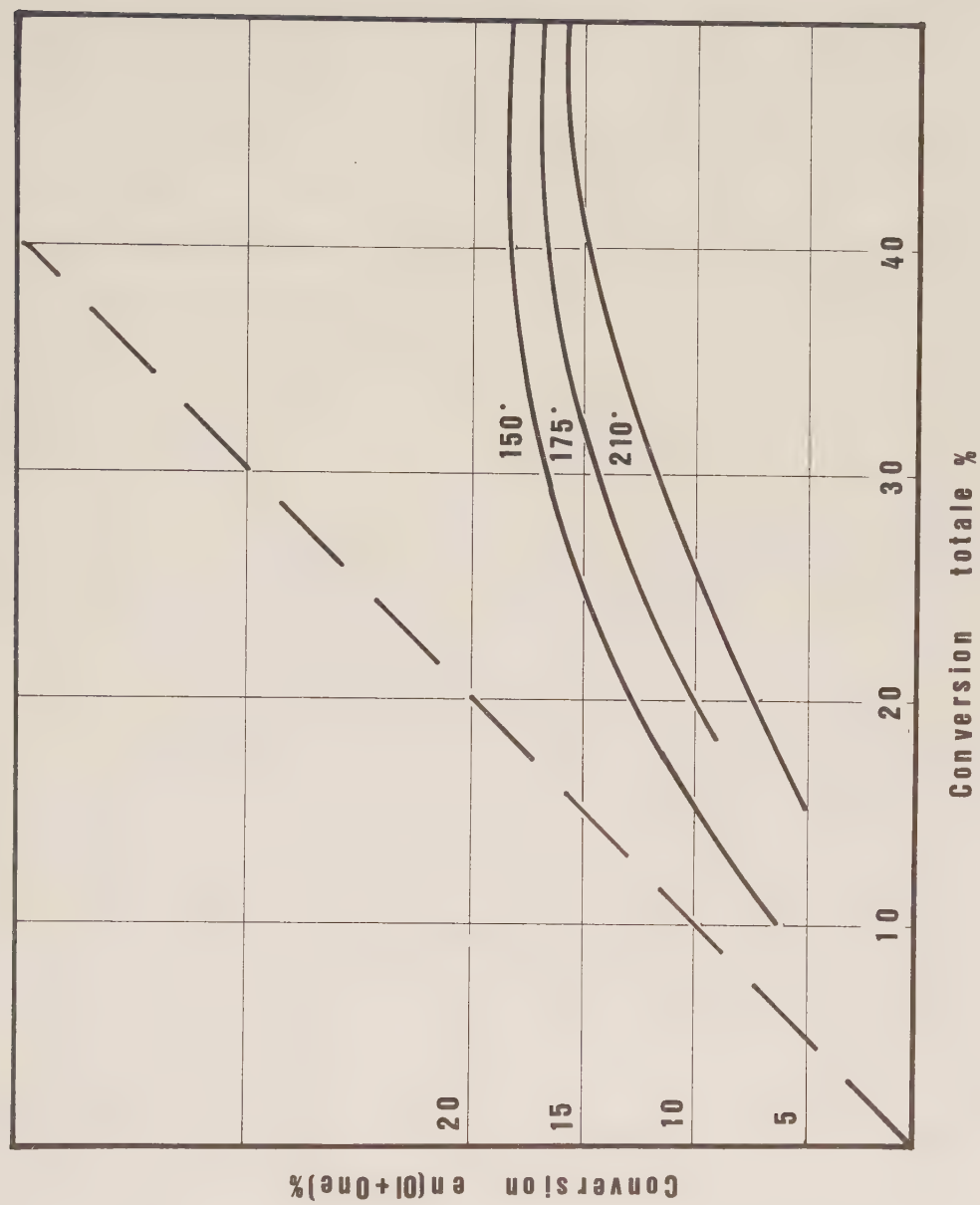


Fig 4-2 Variation de la sélectivité avec la température

VI - CONCLUSION : INFLUENCE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE SUR LA SELECTIVITE

=====

Les résultats précédents montrent que la réaction est très sensible à certains facteurs, notamment pendant les stades de décomposition de l'hydroperoxyde. Ces facteurs agissent en contrôlant la longueur de la chaîne cinétique dans les étapes radicalaires. Ils influencent bien entendu la sélectivité.

Nous avons vu que ces facteurs pouvaient être d'ordre physique.

En particulier la réaction est inhibée si on ne maintient pas un certain balayage dans le réacteur, c'est à dire un certain rapport gaz oxydant/charge à oxyder et une rétention gazeuse suffisante.

La concentration en oxygène au sein du liquide peut aussi certainement jouer un rôle. Or, elle est liée à l'aire interfaciale.

Si le transfert de matière n'influe pas sur la sélectivité celle-ci peut dépendre des conditions réactionnelles choisies.

Cinquième partie

INFLUENCE DE LA CINETIQUE PHYSIQUE SUR LA SELECTIVITE
=====

I - INFLUENCE DE L'AGITATION SUR LA SELECTIVITE

=====

I - 1 Résultats expérimentaux

Si nous mettons à part les oxydations effectuées à 150° avec initiation thermique où la sélectivité varie pour des raisons de mécanismes chimiques, nous constatons que les sélectivités sont parfaitement reproductibles quelle que soit l'agitation.

Un test statistique effectué dans le cas qui avait paru le moins net (150° C, cobalt catalyseur) a confirmé cette conclusion : On ne réduit pas la dispersion des résultats en les regroupant en fonction de la vitesse d'agitation.

I - 2 - Rapprochement avec les théories du mécanisme de l'influence du transfert de matière sur la sélectivité.

Nous avons vu dans la troisième partie que le nombre de Hatta était toujours inférieur à l'unité.

D'autre part, la fraction d'oxygène consommée dans le film est négligeable, ce qui veut dire que toute la réaction a pratiquement lieu au sein du liquide.

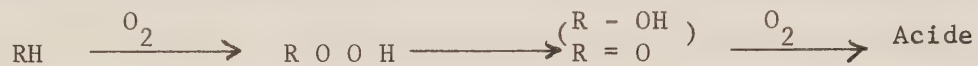
Il est alors normal que les conditions de transfert n'influent pas sur la sélectivité, puisque nous avons vu dans la 1ère partie que l'explication du phénomène était basée sur ce qui se passe dans le film.

D'autre part, la concentration en hydrocarbure est grande devant la solubilité de l'oxygène dans le liquide - la valeur de $\phi_{lim} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_L}{A_i}$ est grande (> 30). Même si le nombre de Hatta

prenait des valeurs supérieures à l'unité, on resterait dans un domaine où, selon l'étude de VAN DE VUSSE, l'influence du transfert de matière sur la sélectivité reste faible jusqu'à des valeurs élevées du nombre de Hatta.

Nous pouvons donc conclure que les résultats trouvés ici sont bien conformes aux travaux antérieurs de VAN DE VUSSE, NAGATA, INOUE et KOBAYASHI.

Mais nous devons toutefois remarquer que toutes les études antérieures ont été faites pour le schéma cinétique : $B \xrightarrow{A} C \xrightarrow{A} D$. Or ici le schéma est plus complexe. Nous pourrions adopter :



que nous symbolisons ainsi : $B \xrightarrow{A} C' \longrightarrow C \xrightarrow{A} D$

Une des étapes de la réaction s'effectue en l'absence de A. Il est intéressant de voir dans quelle mesure cela peut modifier les conclusions des études antérieures.

II - ETUDE DE L'EFFET DE LA DECOMPOSITION DE C' SUR L'INFLUENCE DU TRANS-
FERT DE MATIERE SUR LA SELECTIVITE
=====

L'oxydation du cyclododécane ne peut ici servir de modèle, puisque nous avons vu qu'elle se déroulait essentiellement en milieu homogène au sein du liquide.

Nous avons donc construit un modèle mathématique de réacteur semi-discontinu agité dans lequel se déroulerait la réaction :



Le détail de la méthode employée est donné en annexe IV

Les données du problème sont les constantes de vitesse, les constantes physico - chimiques des constituants et du système (diffusivité, coefficient de transfert), l'aire interfaciale, la solubilité du gaz dans le liquide, les concentrations initiales et le temps total de la réaction.

Nous pouvons calculer les profils de concentration dans le film à chaque instant, la conversion, la sélectivité en C, C' ou (C'+ C), la part de la réaction qui a lieu dans le film, la part de C' qui se décompose dans le liquide et dans le film.

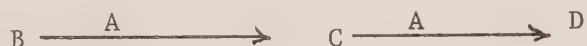
Nous avons pris ici les données :

Aire interfaciale :	5 cm ² /cm ³
Diffusivité de A :	6,25 · 10 ⁻⁵ cm ² /s
Diffusivité autres espèces :	7,75 · 10 ⁻⁶ cm ² /s
K _L ^o	2 · 10 ⁻² cm/s
Ai	10 ⁻⁵ moles /cm ³
(B _L) _o	10 ⁻³ moles / cm ³

Nous avons comparé les profils de concentration et les sélectivités en C + C' pour des systèmes de valeurs de constantes cinétiques

$$\begin{array}{ll} K_1 = 1 - 10^3 \text{ moles}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 & K_1 = 1 - 10^3 \text{ moles}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \\ K_3 = 1 - 10^2 \text{ moles}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 & K_3 = 1 - 10^2 \text{ moles}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \\ K_2 = 1 - 10^{-3} \text{ s}^{-1} & K_2 = 0,1 \text{ s}^{-1} \end{array}$$

On voit que dans le second cas, la constante de décomposition de C' est 100 fois plus forte. On se rapproche alors du schéma utilisé par VAN DE VUSSE.



Sur les figures 5 - 1 et 5 - 2, nous avons porté les profils de concentration correspondant aux deux systèmes pour une conversion donnée.

Nous voyons que dans le 1^{er} cas, le profil de C est beaucoup plus plat et plus faible pour une conversion donnée. L'influence du transfert de matière sur la sélectivité sera donc plus faible que dans le cas envisagé par VAN DE VUSSE.

D'autre part, alors que dans les deux cas 70 à 80% de la réaction B ——— C' se passe dans le film, dans le premier cas 46 % de C' se décompose en milieu homogène au sein du liquide, tandis que 4,5 % seulement s'y décompose dans le second cas.

Nous constatons donc qu'une décomposition lente du corps intermédiaire C' a une influence favorable sur la sélectivité, non seulement du fait du jeu des constantes cinétiques, mais encore par modification des profils de concentration dans le film.

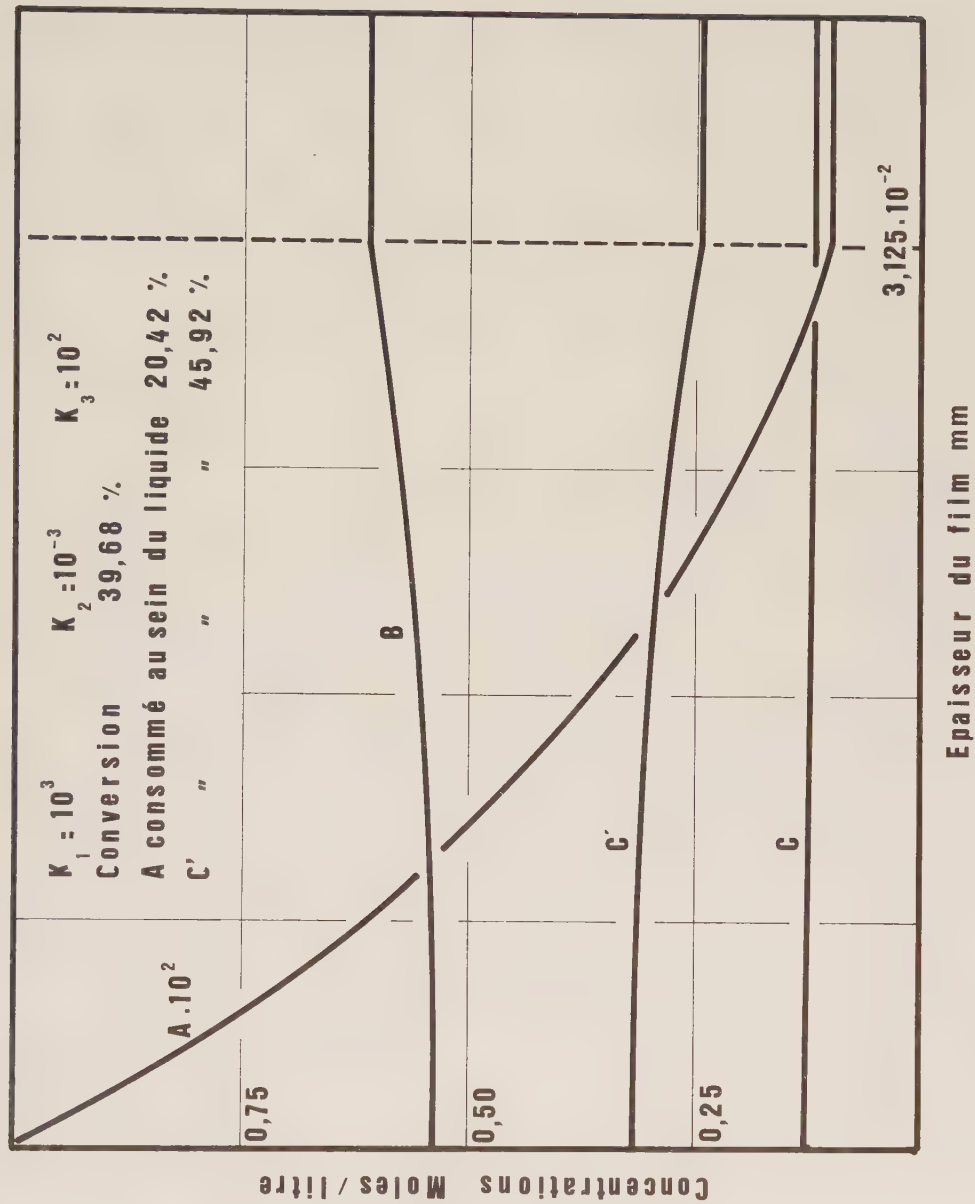


Fig 5- 1 Concentrations dans le film - Cas 1

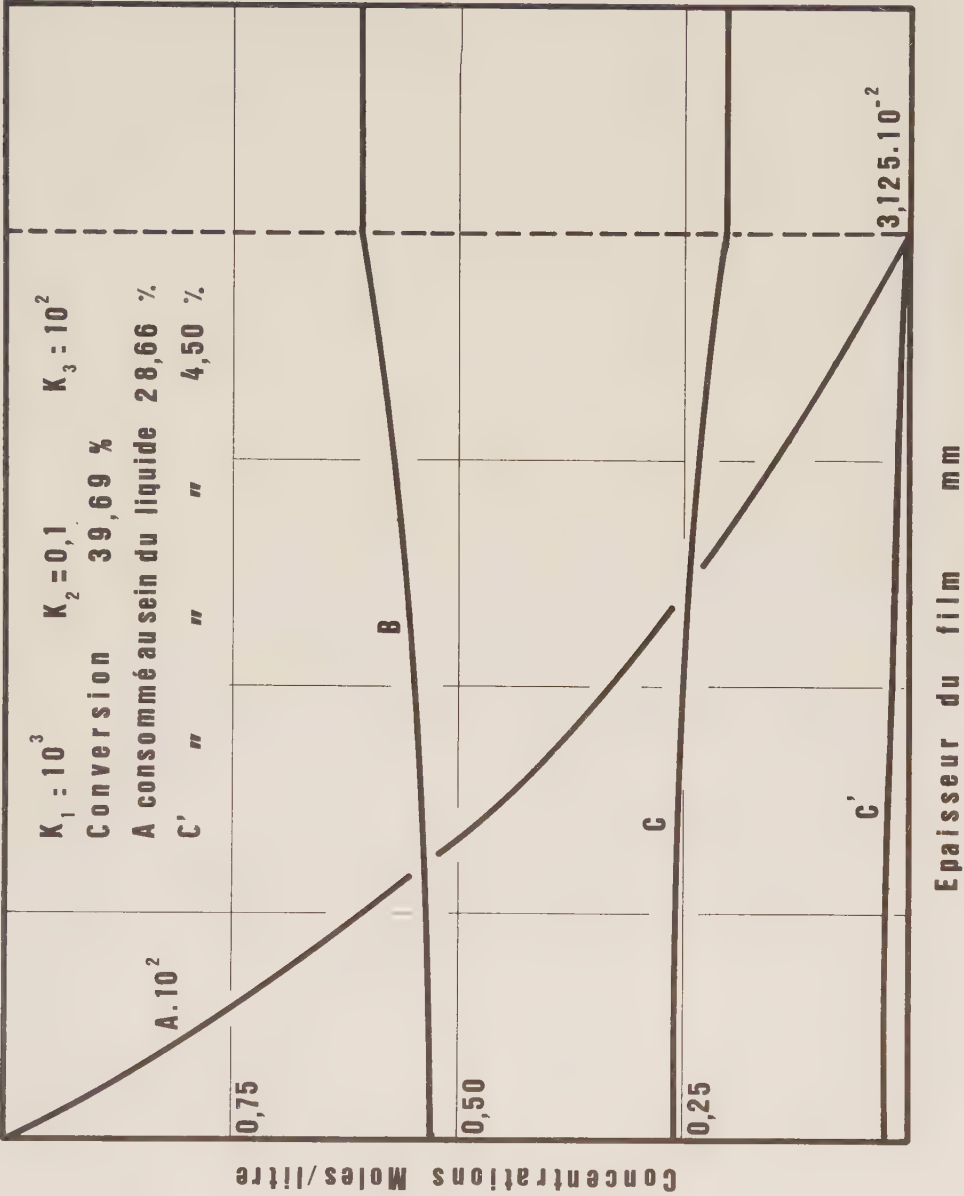


Fig 5-2 Concentrations dans le film - Cas 2

Lors de l'oxydation du cyclododécane , nous avons ajouté le naphtenate de cobalt, catalyseur de la décomposition de l'hydroperoxyde pour étudier les deux cas envisagés ci-dessus.

Mais dans les deux cas, la réaction a lieu essentiellement au sein du liquide et il n'y a donc pas d'effet du transfert de matières sur la sélectivité.

CONCLUSION GENERALE

=====

Cette étude a montré que l'agitation n'a aucune influence sur la sélectivité dans l'oxydation du cyclododécane entre 150 et 210°C.

Par contre nous avons trouvé que le flux d'oxygène à l'interface est le facteur limitatif de la vitesse de réaction.

Dans la première partie, le flux, et par conséquent le régime réactionnel, ont été caractérisés en fonction du nombre de Hatta.

a) Si $Ha < 0,3$ on est en régime cinétique.

b) Si $0,3 < Ha < \emptyset \text{ lim}$ on est dans un régime diffusionnel où le transfert limite la vitesse de réaction et la réaction accroît le transfert.

c) Si $Ha > \emptyset \text{ lim}$, on est dans un régime diffusionnel où la réaction n'accroît plus le transfert.

Nous avons montré que la seule considération du nombre de Hatta n'est pas suffisante pour localiser la frontière du régime cinétique.

En effet, pour un nombre de Hatta donné on peut être plus ou moins éloigné du régime cinétique suivant la valeur de l'aire interfaciale.

En régime cinétique le flux de l'interface s'écrit :

$$N_A = K_c A_i$$

A son voisinage, nous écrirons de même :

$$N_A = K A_i$$

Et nous définirons un facteur d'efficacité

$$\eta = \frac{K}{K_c}$$

rapport entre la vitesse de réaction constatée et celle que l'on aurait en régime cinétique.

Nous serons en régime cinétique lorsque η sera voisin de 1. ($> 0,95$ par exemple).

Pour calculer η , admettons que la majeure partie de l'espèce A est consommée au sein du liquide dans une réaction du pseudo-premier ordre :

$$K_c A_L = N_A = \frac{Ha}{th Ha} K_L^o a (A_i - A_L / ch Ha)$$

Nous en tirons :

$$\frac{A_L}{A_i} = \frac{Ha ch Ha K_L^o a}{K_c sh Ha + Ha K_L^o a}$$

$$\text{et } \frac{1}{K} = \frac{A_i}{N_A} = \frac{th Ha}{Ha K_L^o a} + \frac{1}{K_c ch Ha}$$

lorsque $Ha \ll 1$ nous pourrions écrire :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_L^o a}$$

ce qui donne l'efficacité :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{K_c}{K_L^o a}}$$

expression valable pour $Ha \ll 1$

Sur la figure 6 - 1, nous avons porté l'efficacité en fonction de l'aire interfaciale pour diverses valeurs du nombre de Hatta, K_L^o ayant une valeur constante et fixée à $1 - 10^{-2} \text{ cm x s}^{-1}$

Nous voyons que l'efficacité sera d'autant plus grande que :

- Ha est faible pour une valeur donnée de l'aire interfaciale.
- a est grand pour une valeur donnée du nombre de Hatta.

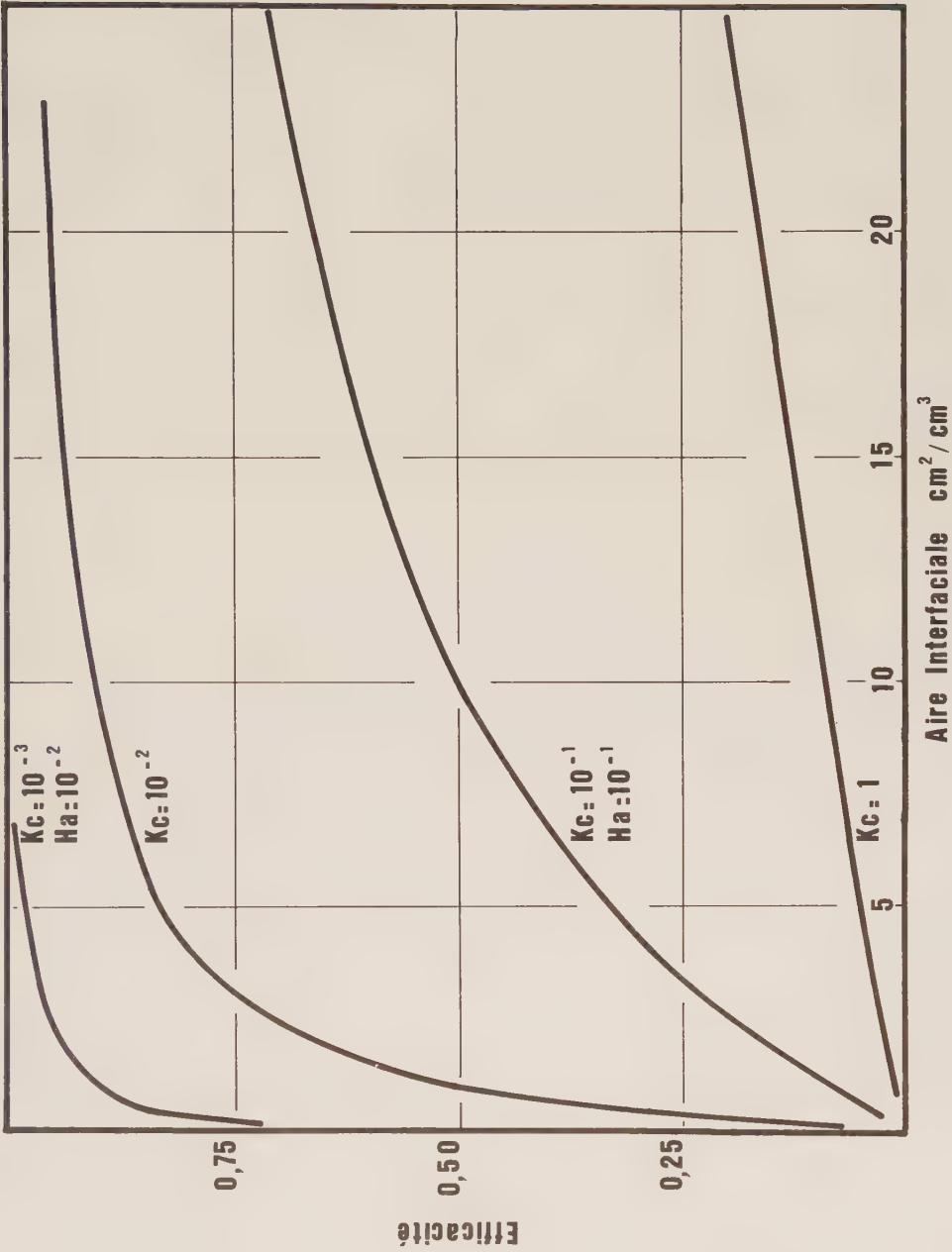


Fig 6-1 Variation de l'efficacité avec $K_c / K_l a$

K_L^0 étant fixé, les courbes d'iso-valeur de H_a sont aussi des courbes d'iso-valeur de K_c / K_L^0 .

Nous voyons donc que l'efficacité sera d'autant plus grande que K_c / K_L^0 a sera faible.

Un accroissement d'aire interfaciale sera d'autant plus intéressant que l'on se trouve sur la partie fortement croissante des courbes.

Le paramètre K_c / K_L^0 a est donc essentiel pour prévoir les performances d'un réacteur travaillant dans le régime réactionnel que nous avons décrit en conclusion de la troisième partie, à savoir celui qui correspond à l'épuisement en gaz du sein du liquide.

Nous avons vu que ce paramètre fixe la valeur de l'énergie apparente d'activation de la réaction.

On pourra aussi, grâce à lui, juger de l'intérêt économique d'accroître l'aire interfaciale, c'est à dire la puissance du système d'agitation du réacteur.

A N N E X E I

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU REACTIONNEL

=====

1) VISCOSITES

Nous avons mesuré à diverses températures la viscosité du cyclododécane pur et celle d'un oxydat type au moyen d'un viscosimètre à ultra-sons.

Nous voyons sur la figure 7 - 1 que la viscosité obéit assez bien à une loi du type

$$= A e^{B/T}$$

à condition de s'écarter du point de fusion. On pourra donc extrapoler à 150° C.

On remarque que dans la zone de température où nous avons travaillé, la viscosité dynamique est sensiblement égale à celle de l'eau à température ambiante.

2) TENSION INTERFACIALE CYCLODODECANE - AIR

La tension interfaciale à diverses températures du cyclododécane pur et celle d'un oxydat a été mesurée au moyen d'un tensiomètre de LECOMTE DU NOUY.

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

Cyclodécane pur	70° C	28,1	dyne x cm ⁻¹
	77° C	27,3	"
	99° C	25,2	"
Oxydat 55 % conversion	65° C	23,1	dyne x cm ⁻¹
	80° C	22,1	"
	96° C	21,3	"

La tension superficielle du cyclododécane est bien corrélée par une loi du type EOTVOS.

$$\gamma V_m^{2/3} = A (T_c - T)$$

avec γ tension superficielle en dynes/cm
 V_m volume molaire en cm³ / mole
 T_c température critique
 $A = 3,21$

On a ainsi trouvé une valeur approchée de la température critique du cyclododécane $T_c = 379^\circ \text{C}$

$$\text{On a donc : } \gamma V_m^{2/3} = 3,21 (652 - T)$$

3) DIFFUSIVITES

Nous avons calculé la diffusivité de l'oxygène dans le cyclododécane et du cyclododécane dans le cyclododécane au moyen de la formule proposée par WILKE et CHANG.

$$D_{A,B} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\psi_B^{M_B})^{1/2} T}{\rho V_A^{0,6}}$$

V_A volume molaire de A cm³ x mole⁻¹ au point d'ébullition.

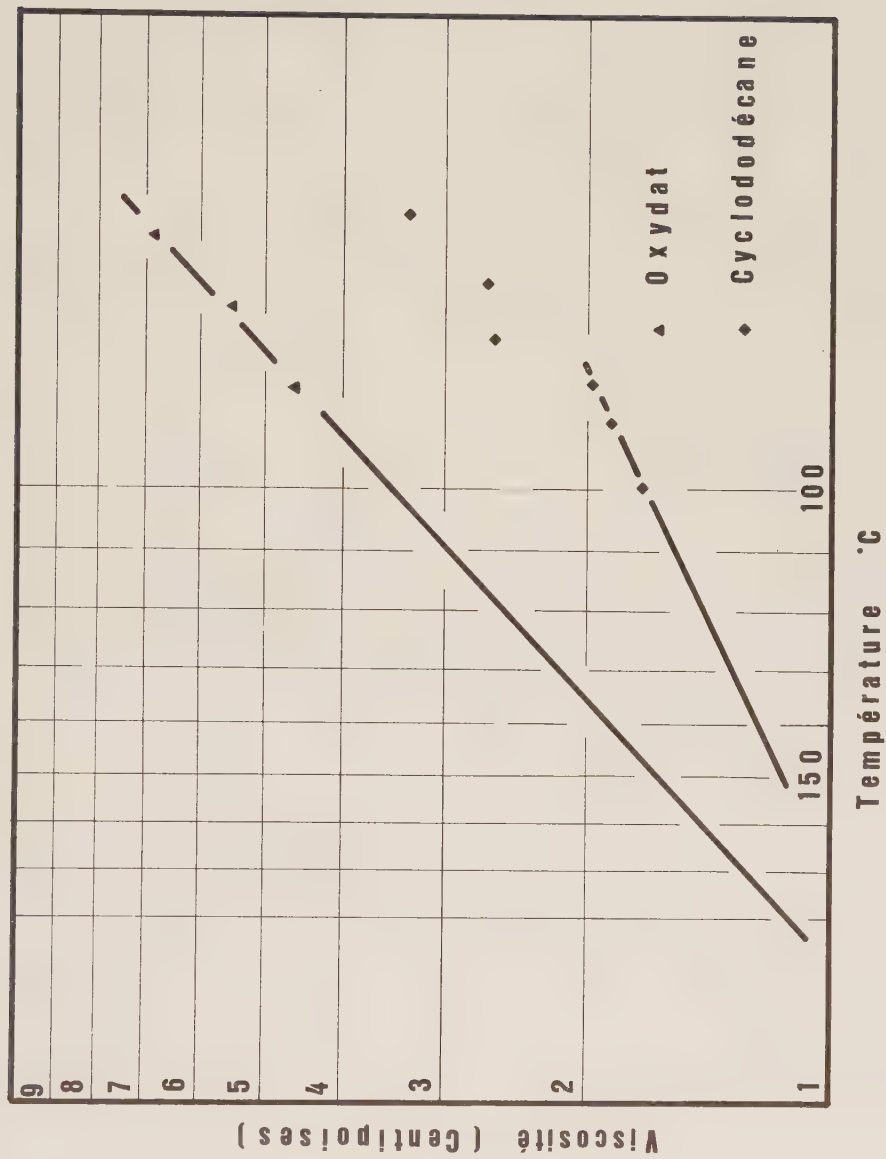


Fig 7 - 1 Viscosité dynamique

η	viscosité en centipoises
M_B	masse molaire en grammes .
Ψ_B	= 1 pour un solvant non polaire.
T	Température absolue en ° K

Cette formule donne :

$$D_{C_2 - CDDane} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{CDDane - CDDane} = 0,78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous considérerons que les diffusivités du cyclododécanol et de la cyclododécanone dans le cyclododécane sont égales à celle du cyclododécane dans lui-même, donc égales à la dernière valeur calculée.

A N N E X E I I

SOLUBILITE DE L'OXYGENE
=====

Du fait que l'oxygène réagit avec le cyclododécane, sa solubilité ne peut être mesurée par des méthodes chimiques classiques, du type de celle de Winckler, ou en suivant physiquement l'absorption d'oxygène.

Les sondes électrochimiques de dosage d'oxygène dissous ne conviennent pas : une étude préliminaire a montré qu'elles ne répondaient pas à la concentration, mais à la pression partielle du gaz dissous. Elles ne pouvaient donc mesurer que l'écart à la saturation, mais non la concentration de saturation.

Nous avons donc adopté le principe du dégazage : on sature le liquide en oxygène à une température donnée, on prélève un échantillon qu'on débarrasse de son oxygène par balayage à l'azote. On dose l'oxygène ainsi récupéré.

L'appareil utilisé est inspiré de celui proposé par BROOKS, DIMBAT, TRESEDER et LYKKEN (7) . (figure 7 - 2)

On effectue dans un réacteur thermostaté, la saturation du liquide à température donnée par une pression connue d'oxygène. On prélève ensuite un volume mesuré du liquide saturé dans un réacteur de dégazage où l'on récupère l'oxygène par balayage avec de l'azote.

Le gaz de balayage passe ensuite dans un réacteur garni de copeaux de cuivre, en présence d'un tampon ammoniacal $\text{NH}_4 \text{Cl} + \text{NH}_4 \text{OH}$.

L'oxygène se fixe en oxydant le cuivre en ions Cu^+ qui se dissolvent dans le tampon ammoniacal.

En fin de dégazage, on lave plusieurs fois les copeaux avec le tampon ammoniacal. Les ions Cu^+ récupérés sont ensuite oxydés à l'air en Cu^{++} et dosés par photolorimétrie après complexation par le diéthyl dithio carbamate de sodium. (absorption à 420 m).

Un premier réacteur muni d'une circulation de tampon ammoniacal et rempli de copeaux de cuivre sert à purifier l'azote utilisé.

Le solvant ammoniacal est désaéré dans un premier récipient, puis débarrassé des dernières traces d'oxygène dans un barboteur à azote.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température de saturation	130 ° C
Volume prélevé	30 cm ³
Débit azote	100 cm ³ /mn
Temps de dégazage	3 heures

Plusieurs déterminations ont donné :

Coéfficient de BUNSEN	solubilité moles/litre
0,419 ± 0,127	1,87 - 10 ⁻² ± 0,56 - 10 ⁻²

Nous ne possédons aucune théorie rigoureuse de la solubilité d'un gaz au-dessus de son point critique dans un liquide.

Toutefois HILDEBRAND et SCOTT (21) et PRAUSNITZ (34) ont donné une expression souvent vérifiée de cette solubilité. Ils considèrent que la solution est régulière (c'est à dire que la variation d'entropie est la même que lors de la formation d'une solution idéale) et ils décomposent la dissolution en deux phases :

Une liquéfaction fictive du gaz à la température considérée

$$\Delta G_1 = RT \ln \frac{f}{P_o}$$

f étant la fugacité hypothétique du liquide qui serait en équilibre avec le gaz.

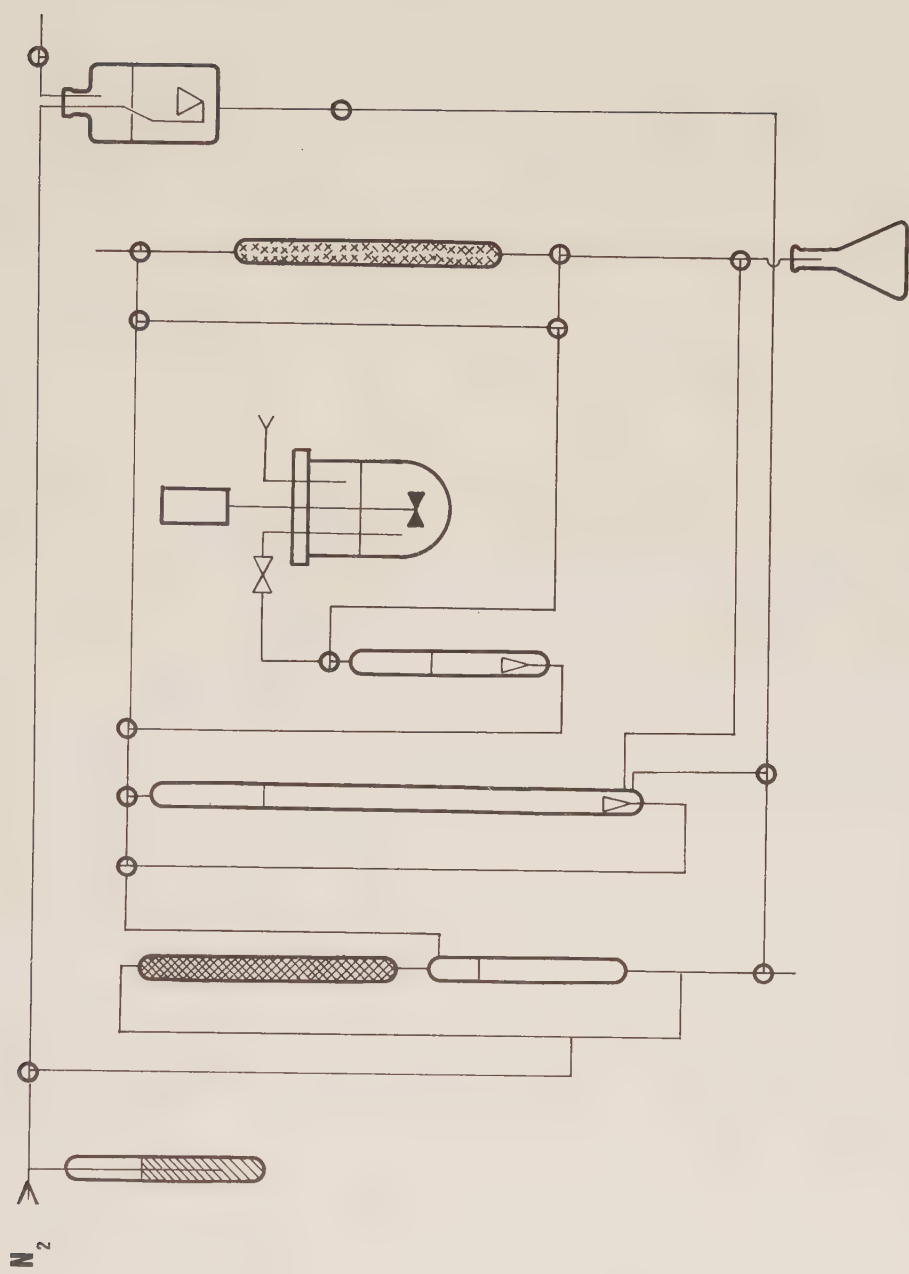


Fig 7-2 Solubilité de l'oxygène - Montage expérimental

Le mélange régulier de deux liquides

$$\Delta G_2 = \Delta H_M - T \Delta S_M = \Delta H_M + RT \ln x$$

En écrivant que le liquide dissous est en équilibre avec le gaz, donc que la variation globale d'énergie libre est nulle, on a le résultat :

$$\ln x = \ln \frac{P_O}{f} - \frac{\Delta H_M}{RT}$$

La fugacité f sera déterminée, non pas en extrapolant la courbe de tension de vapeur de l'oxygène au-delà de son point critique (comme préconisé par HILDEBRAND), mais à partir de la corrélation obtenue par PRAUSNITZ(34) au moyen de valeurs expérimentales de solubilité.

D'après HILDEBRAND :

$$H_M = V_g (\delta_L - \delta_G)^2$$

V_g étant le volume molaire du gaz, δ_L et δ_G étant les coefficients de solubilité du solvant et du gaz dissous en $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$. Dans le cas de solutions régulières ΔH_M est indépendant de la température. On peut donc le calculer à la température la plus propice.

Dans notre cas, à 130°C :

$$\frac{P_O}{f} = \frac{1,2}{323} = 0,371 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta H_M}{RT} = \frac{V (\delta_L - \delta_G)^2}{RT} = 0,0213$$

δ_L et δ_G ayant été pris dans HILDEBRAND (21)
soit $x = 0,363 \cdot 10^{-2}$

Or on a trouvé expérimentalement $x = 0,374 \cdot 10^{-2}$

Nous voyons donc que le terme en $\frac{\Delta H_M}{RT}$ est négligeable. La solubilité de l'oxygène dans le cyclododécane peut être en première approximation considérée comme idéale.

D'autre part, dans la gamme de température concernée, on voit sur la corrélation de PRAUSNITZ que f varie très peu avec la température.

On pourra donc considérer que la fraction molaire d'oxygène dissous reste constante.

La solubilité de l'oxygène, en moles/litre ne variera plus qu'avec la concentration en moles/litre du cyclododécane.

A N N E X E III
=====

MESURE DE LA PUISSANCE DISSIPÉE PAR L'AGITATION
=====

Dans notre étude, nous avons utilisé deux types de turbines

- au laboratoire, une turbine RAYNERI type centripète
- au stade unité-pilote, une turbine 6 pales normalisée du type RUSHTON.

L'analyse dimensionnelle montre que la puissance dissipée par la turbine s'écrit :

$$P = \alpha \rho n^3 d^5$$

où	ρ	densité du milieu
	n	vitesse de rotation de la turbine
	d	diamètre de la turbine
	α	facteur de puissance, sans dimension

Pour la turbine normalisée RUSHTON, on connaît la variation de en fonction du nombre de Reynolds de la turbine.
Dans ce cas, en régime turbulent $\alpha = 6$.

Pour la turbine RAYNERI, on ne dispose d'aucun renseignement. Il nous a donc paru souhaitable de mesurer la puissance sur le réacteur utilisé.

Pour cela nous avons utilisé le montage suivant : La cuve du réacteur est montée sur un équipement mobile qui flotte sur un bain de mercure et qui est centré au moyen de roulements -(Voir figure 7 - 3).

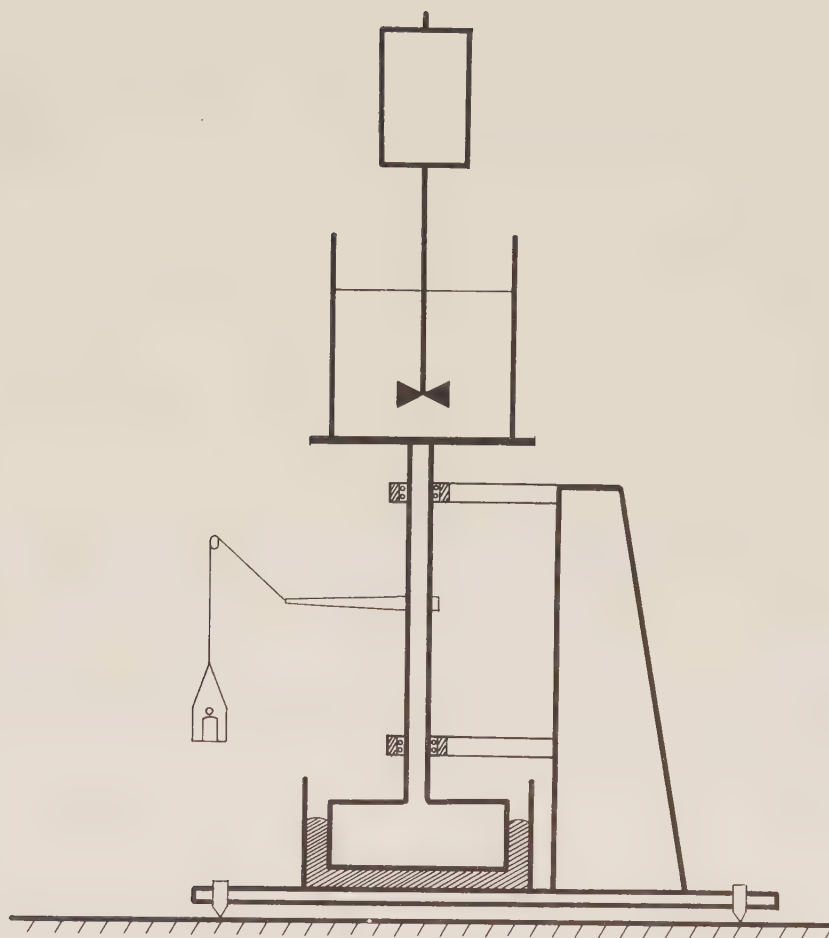
On mesure le couple nécessaire pour empêcher la cuve de tourner et la vitesse de rotation de la turbine au moyen d'une dynamo tachymétrique.

En écrivant que le couple résistant est égal au couple moteur de la turbine, la puissance s'écrit :

$$P = C \times 2 \pi n$$

Une mesure à différentes vitesses d'agitation a donné une valeur commune pour le facteur de puissance.

$$\alpha = 3,5$$



**Fig7-3 Mesure de la puissance
dissipée par une turbine**

A N N E X E . IV
=====

SIMULATION D'UN REACTEUR SEMI-DISCONTINU
=====

Nous supposons que pendant un écart de temps Δt très faible devant le temps total de réaction les concentrations au sein du liquide restent constantes.

Nous calculons dans ces conditions les profils de concentration dans le film. On en déduit les flux de produit entre le film et le sein du liquide.

Pendant le même temps Δt , nous calculons les quantités de produit qui ont apparu ou disparu au sein du liquide.

Au bout du temps Δt nous faisons un bilan sur le sein du liquide qui permet de calculer les nouvelles concentrations. On recommence ensuite le calcul avec ces nouvelles valeurs.

Les concentrations dans le film obéissent au système d'équations :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = K_1 A B + K_3 AC$$

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = K_1 A B$$

$$D_B \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = K_2 C' - K_1 A B$$

$$D_B \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = K_3 AC - K_2 C'$$

$$D_B \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} = -K_3 AC$$

avec les conditions aux limites

$$\text{pour } x = 0 \quad A = A_i, \quad \frac{dB}{dx} = \frac{dC'}{dx} = \frac{dC}{dx} = \frac{dD}{dx} = 0$$

$$\text{pour } x = \delta \quad A = A_L, \quad B = B_L, \quad C' = C'_L, \quad C = C_L, \quad D = D_L$$

On se trouve donc en présence d'un système non linéaire d'équations différentielles du second ordre avec conditions aux limites. On ne sait pas le ramener analytiquement à un système avec conditions initiales, que l'on pourrait résoudre numériquement.

Nous avons donc résolu ce système par essais successifs .
soit : $\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = f(C_1, C_2 \dots C_i, C_n)$

l'équation courante du système , avec les conditions aux limites :

$$x = 0 \quad \frac{dC_i}{dx} = \alpha_i$$

$$x = \delta \quad C_i = \beta_i$$

On transforme le système en se fixant une valeur $\alpha'_i = (C_i)_{x=0}$ pour la condition initiale manquante et on intègre alors numériquement le système par la méthode de RUNGE - KUTTA.

On obtient ainsi un ensemble de fonctions écart du type :

$$g_i (\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_i, \dots, \alpha'_n) = (Ci)_i - Bi$$

On cherche alors l'ensemble de valeur $(\alpha'_1 \dots \alpha'_i \dots \alpha'_n)$ qui annule simultanément tous les g_i .

Pour cela nous n'emploierons pas les méthodes classiques de recherche d'un minimum (ROSENBROCK, méthode du gradient, PARTAN ...) qui exigent de calculer les fonctions un très grand nombre de fois et dont la convergence est linéaire. En effet ici, les fonctions g_i sont très longues à calculer.

La méthode employée s'inspire de celle de NEWTON- RAPHSON dont la convergence est quadratique.

A chaque itération, on calcule les g_i et $\frac{\partial g_i}{\partial \alpha'_j}$, ce qui donne la matrice jacobienne

$$J = \left[\frac{\partial g_i}{\partial \alpha'_i} \right]$$

On écrit en notation matricielle que les valeurs de α'_i pour l'itération suivante sont :

$$[\alpha'_i]_{N+1} = [\alpha'_i]_N - J^{-1} [g_i]_N$$

Cette méthode exige pour converger que l'hypersurface dont on cherche le minimum soit monotone sur le domaine de recherche.

Cette condition sera satisfaite en partant très près de la solution, ce qui nécessite des Δt très petits.

De plus l'intégration est faite du sein du liquide vers l'interface : Une étude préalable sur calculatrice analogique a montré que les solutions étaient alors plus stables.

Nous avons calculé les profils de concentrations dans le film et les concentrations au sein du liquide jusqu'à 40 % de conversion environ.

Nous donnons ci-dessous la suite des instructions FORTRAN du programme.

```

REAL KC1,KC2,KC3,KPC1,KPC2,KPC3
DIMENSION QFC(5),QLC(5),C(10,21)
COMMON C,QFC,QLC
COMMON KPC1,KPC2,KPC3,ALPHA
COMMON DIFA,DIFB,AIRINT,EPSI
100 READ(5,100)KC1,KC2,KC3,DIFA,AIRINT,DELTA,EPSI,AI,DTETA,TETAF
    FORMAT(10(E8.2))
    DIFB=0.125*DIFA
    ALPHA=DIFA/DIFB
    KPC1=KC1/DIFB
    KPC2=KC2/DIFB
    KPC3=KC3/DIFB
    WRITE(6,204)KC1,KC2,KC3,DIFA,DIFB,AIRINT,DELTA,EPSI,AI
204    FORMAT(1H0,10(2X,E11.4))
    READ(5,102)TETA,AL,BL,C1L,C2L,DL
102    FORMAT(6(E11.4))
    READ(5,101)(C(I,1),I=1,5)
101    FORMAT(5(E11.4))
4    CONTINUE
    WRITE(6,210)TETA,AL,BL,C1L,C2L,DL
210    FORMAT(1H1,6(7X,E11.4))
    IF(TETA-TETAF)6,7,7
7    CALL EXIT
6    CALL PHASET(AI,AL,BL,C1L,C2L,DL,DELTA,DTETA,FOC)
    CALL PHASOM(AL,BL,C1L,C2L,DL,DTETA,KC1,KC2,KC3)
    CALL BILÁN(AL,BL,C1L,C2L,DL,TETA,DTETA,KC2)
    GO TO 4
END

```



```

SUBROUTINE PHASET(AI,AL,BL,C1L,C2L,DL,DELTA,DTETA,FOC)
REAL KC1,KC2,KC3,KPC1,KPC2,KPC3
DIMENSION C(10,21),CTEST(10),OTEST(10),SOLA(10),OPE(10),DOPE(10),
1R(5,5),QFC(5),QLC(5)
COMMON C,QFC,QLC
COMMON KPC1,KPC2,KPC3,ALPHA
COMMON DIFA,DIFB,AIRINT,EPSI
10 NI=0
DEPSI=0.20E-03
MAX=5
NFONCT=10
CTEST(2)=0.
CTEST(3)=0.
CTEST(4)=0.
CTEST(5)=0.
CTEST(6)=AI
1 CONTINUE
C(6,1)=AL
C(7,1)=BL
C(8,1)=C1L
C(9,1)=C2L
C(10,1)=DL
WRITE(6,201)(C(I,1),I=1,10)
201 FORMAT(1H0,10(2X,E11.4))
XINIT=0.
DO 20 I=1,10
20 SOLA(I)=C(I,1)
DO 5 J=1,20
CALL RUNKUT(NFONCT,DELTA,XINIT,SOLA)
XINIT=XINIT+DELTA
DO 5 I=1,10
5 C(I,J+1)=SOLA(I)
WRITE(6,201)(SOLA(I),I=1,10)
CALL TEST(EPSI,CTEST,OTEST,NI,ITEST)
IF(ITEST)2,2,3
3 IF(NI-20)4,2,2
4 DO 50 L=1,5
DO 30 I=1,10
30 SOLA(I)=C(I,1)
SOLA(L)=SOLA(L)+DEPSI
XINIT=0.
DO 40 J=1,20
CALL RUNKUT(NFONCT,DELTA,XINIT,SOLA)
40 XINIT=XINIT+DELTA
DO 50 I=2,6
OPE(I)=SOLA(I)-CTEST(I)
DOPE(I)=OPE(I)-OTEST(I)
50 R(I-1,L)=DOPE(I)/DEPSI
CALL INVE(R,MAX)
DO 60 I=1,5
DO 60 K=2,6
60 C(I,1)=C(I,1)-0.9*R(I,K-1)*OTEST(K)
GO TO 1
2 CALL EXPRIM(NI)
CALL CFLUX(AIRINT,DIFA,DIFB,DTETA,FOC)
RETURN
END

```



```

SUBROUTINE TEST(EPSI,CTEST,OTEST,NI,ITEST)
DIMENSION C(10,21),CTEST(10),OTEST(10),OPE(10),QFC(5),QLC(5)
COMMON C,QFC,QLC
ITEST=0
DO 2 I=2,6
OPE(I)=C(I,21)-CTEST(I)
IF (ABS(OPE(I))-EPSI)2,2,10
10 ITEST=1
2 OTEST(I)=OPE(I)
NI=NI+1
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE RUNKUT(NFONCT,HPAS,XINIT,SOLA)
DIMENSION SOLA(10),SOLN(10),HK0(10),HK1(10),C(10,21),QFC(5),QLC(5)
COMMON C,QFC,QLC
COMMON KPC1,KPC2,KPC3,ALPHA
COMMON DIFA,DIFB,AIRINT,EPSI
CALL OPERAT(XINIT,SOLA,HK0)
DO 1 I=1,NFONCT
HK0(I)=HK0(I)*HPAS
SOLN(I)=SOLA(I)+HK0(I)/6.
1 SOLA(I)=SOLA(I)+HK0(I)*0.5
XINIT=XINIT+0.5*HPAS
CALL OPERAT(XINIT,SOLA,HK1)
DO 2 I=1,NFONCT
HK1(I)=HK1(I)*HPAS
SOLN(I)=SOLN(I)+HK1(I)/3.
2 SOLA(I)=SOLA(I)-0.5*(HK0(I)-HK1(I))
CALL OPERAT(XINIT,SOLA,HK0)
DO 3 I=1,NFONCT
HK0(I)=HK0(I)*HPAS
SOLN(I)=SOLN(I)+HK0(I)/3.
3 SOLA(I)=SOLA(I)-HK1(I)*0.5+HK0(I)
XINIT=XINIT+0.5*HPAS
CALL OPERAT(XINIT,SOLA,HK1)
HPSIX=HPAS/6.
DO 4 I=1,NFONCT
4 SOLA(I)=SOLN(I)+HK1(I)*HPSIX
DO 5 I=7,10
IF (SOLA(I))5,6,6
5 SOLA(I)=0.10E-15
6 CONTINUE
30 RETURN
END

```



```

SUBROUTINE INVE(A,MAX)
DIMENSION A(05,05),KBLOC(05)
DO 4 I=1,MAX
4 KBLOC(I)=I
DO 50 K=1,MAX
C RECHERCHE DU PIVOT MAXIMUN
K1=K+1
100 IF(K1-MAX)100,100,15
A0= ABS(A(K,K))
KPIV=K
DO 5 I=K1,MAX
200 IF(ABS(A(I,K))-A0)5,5,200
A0= ABS(A(I,K))
KPIV=I
5 CONTINUE
IF(KPIV-K)300,15,300
300 KB=KBLOC(K)
KBLOC(K)=KBLOC(KPIV)
KBLOC(KPIV)=KB
C PERMUTATION DES LIGNES
DO 10 J=1,MAX
A0=A(K,J)
A(K,J)=A(KPIV,J)
10 A(KPIV,J)=A0
15 A0=A(K,K)
IF(ABS(A(K,K))-1.E-05)60,400,400
400 DO 20 J=1,MAX
20 A(K,J)=A(K,J)/A0
DO 30 I=1,MAX
IF(I-K)500,30,500
500 DO 33 J=1,MAX
IF(J-K)600,33,600
600 A(I,J)=A(I,J)-(A(I,K)*A(K,J))
33 CONTINUE
30 CONTINUE
DO 35 I=1,MAX
35 A(I,K)=-A(I,K)/A0
A(K,K)=1./A0
50 CONTINUE
J=1
55 DO 65 JJ=J,MAX
IF(KBLOC(JJ)-J)65,70,65
65 CONTINUE
70 KBLOC(JJ)=KBLOC(J)
IF(JJ-J)700,80,700
700 DO 75 I=1,MAX
A0=A(I,JJ)
A(I,JJ)=A(I,J)
75 A(I,J)=A0
80 J=J+1
IF(J-MAX)55,55,800
800 RETURN
60 WRITE(6,1100)
1100 FORMAT(11H PIVOT NUL)
RETURN
END

```



```

SUBROUTINE OPERAT(XINIT,X,HK)
REAL KPC1,KPC2,KPC3
DIMENSION C(10,21),HK(10),QFC(5),QLC(5),X(10)
COMMON C,QFC,QLC
COMMON KPC1,KPC2,KPC3,ALPHA
COMMON DIFA,DIFB,AIRINT,EPSI
HK(1)=(KPC1/ALPHA)*X(6)*X(7)+(KPC3/ALPHA)*X(6)*X(9)
HK(2)=KPC1*X(6)*X(7)
HK(3)=KPC2*X(8)-KPC1*X(6)*X(7)
HK(4)=KPC3*X(6)*X(9)-KPC2*X(8)
HK(5)=-KPC3*X(6)*X(9)
HK(6)=X(1)
HK(7)=X(2)
HK(8)=X(3)
HK(9)=X(4)
HK(10)=X(5)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EXPRIM(NI)
DIMENSION C(10,21),QFC(5),QLC(5)
COMMON C,QFC,QLC
1 WRITE(6,202)NI
WRITE(6,201)((C(I,J),I=1,10),J=1,21)
WRITE(7,205)(C(I,1),I=1,5)
200 FORMAT(1H1,10X,32HPAS DE SOLUTION EN 20 ITERATIONS)
201 FORMAT(1H0,10(2X,E11.4))
202 FORMAT(1H1,10X,I2)
205 FORMAT(5(E11.4))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CFLUX(AIRINT,DIFA,DIFB,DTETA,FOC)
DIMENSION QFC(5),C(10,21),QLC(5)
COMMON C,QFC,QLC
QFC(1)=DIFA*C(1,1)*DTETA*AIRINT
DO 5 I=2,5
5 QFC(I)=DIFB*C(I,1)*DTETA*AIRINT
FOC=C(1,1)/C(1,21)
WRITE(6,215)(QFC(I),I=1,5)
WRITE (6,216) FOC
215 FORMAT (1H0,///,5X,4HQFC= 5(7X,E11.4))
216 FORMAT(1H0,5X,40HFRACTION DE A CONSOMMEE DANS LE LIQUIDE=,E11.4)
RETURN
END

```



```

SUBROUTINE PHASOM(AL,BL,C1L,C2L,DL,DTETA,KC1,KC2,KC3)
REAL KC1,KC2,KC3
DIMENSION QLC(5),QFC(5),C(10,21)
COMMON C,QFC,QLC
QLC(1)=(-KC1*AL*BL-KC3*AL*C2L)*DTETA
QLC(2)=(-KC1*AL*BL)*DTETA
QLC(3)=(KC1*AL*BL-KC2*C1L)*DTETA
QLC(4)=(KC2*C1L-KC3*C2L*AL)*DTETA
QLC(5)=(KC3*AL*C2L)*DTETA
WRITE (6,217) (QLC(I),I=1,5)
217 FORMAT (1H0,/,5X,4HQLC=,5(7X,E11.4))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE BILAN(AL,BL,C1L,C2L,DL,TETA,DTETA,KC2)
REAL KC2
DIMENSION QFC(5),QLC(5),C(10,21)
COMMON C,QFC,QLC
AL=AL+QFC(1)+QLC(1)
BL=BL+QFC(2)+QLC(2)
C1L=C1L+QFC(3)+QLC(3)
C2L=C2L+QFC(4)+QLC(4)
DL=DL+QFC(5)+QLC(5)
TETA=TETA+DTETA
IF (AL) 8,9,9
8 AL=0.10E-10
9 CONTINUE
CONV=1.-BL/1.0E-03
SEL=(C1L+C2L)/1.0E-03
WRITE(6,208)CONV,SEL
208 FORMAT(1H0,/,10X,11HCONVERSION=,E11.4,10X,12HSELECTIVITE=,E11.4)
SC=0.
DO 10 J=2,20
10 SC=SC+C(8,J)
SCT=SC+(C(8,1)+C(8,21))/2.
HYF=(SCT/20.)*KC2*DTETA
HYL=-(QLC(2)+QLC(3))
RA=HYL/(HYF+HYL)
WRITE(6,209)RA
209 FORMAT(1H0,/,5X,42HFRACTION DE C1L CONSOMMEE DANS LE LIQUIDE=,
1E11.4)
WRITE(7,206)TETA,AL,BL,C1L,C2L,DL
206 FORMAT(6(E11.4))
RETURN
END

```


BIBLIOGRAPHIE

=====

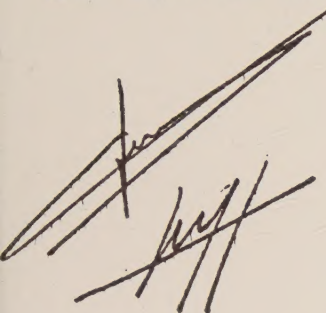
- (1) BASHKIROV A.N. et al
Neftekhymia 1 527-34 (1961)
- (2) BERESIN I.V. BYKOVCHENKO V.G.
Neftekhymia 1 535-40 (1961)
- (3) BERESIN I.V. BYKOVCHENKO V.G.
Neftekhymia 1 541-47 (1961)
- (4) BERESIN I.V. BYKOVCHENKO V.G.
Neftekhymia 3 376-80 (1963)
- (5) BERESIN I.V. BYKOVCHENKO V.G.
Neftekhymia 3 561-71 (1963)
- (6) BROICH F., GASEMAN H.
Erdöl Kohle 18 360-64 (1965)
- (7) BROOKS F.R. et al
Anal. Chemistry 24 520-24 (1962)
- (8) CALDERBANK P.H.
The Chemical Engineer 45 209-33 (1967)
- (9) CARRIERE J.L.
Thèse 3° cycle Poitiers (1961)
- (10) DANCKWERTS P.V.
Ind. Eng. Chem. 43 1460 (1961)
- (11) DENISOV Y.T.
in EMANUEL (voir réf. 13)
- (12) EMANUEL N.M. et al
Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons
Plenum Press (1967)
- (13) EMANUEL N.M. et al
"The oxidation of hydrocarbons in the liquid
Phase" Pergamon (1965)
- (14) GAL'OR B., TAVLARIDES L.L.
Chem. Eng. Sciences 24 553-70 (1969)
- (15) GRASSMANN P.
Chem. Ing. Techn. 31 148-53 (1959)

- (16) HARRIOT P.
A.I. Ch.E. Journal 8 93 (1962)
- (17) HARRIOT P.
Canad. Journ. of Chem. Eng. 48 109-13 (1970)
- (18) HATTA S.
Tech. Reports Tohoku Imp. Univ. 10 119(1932)
- (19) HIGBIE R.
Trans. Amér. Inst. Chem. Eng. 31 365 (1935)
- (20) HIKITA H., ASAI S.
Int. Chem. Eng. 4 332 (1964)
- (21) HILDEBRAND J.H., SCOTT R.L.
"The solubility of non Electrolytes"
Reinhold (1950)
- (22) HUANG C.I., KUO C.H.
A.I. Ch. E. Journal 9 161-67 (1963)
- (23) HUANG C.J, KUO C.H.
A.I. Ch.E. Journal 11 901-09 (1965)
- (24) INOUE H. , KOBAYASHI T.
4th Europ. Symp. of Chem. Eng. (1968)
- (25) IVANOV K.I.
in EMANUEL (voir réf.13)
- (26) KOBAYASHI T. et al
Chém. Eng. Science 25 761-68 (1970)
- (27) KOKATNUR V.R.
IEC Anal. Edition 63 1432-33 (1941)
- (28) MAYO F.R.
"Oxydation of Organic compounds" ACS (1968)
- (29) MEHTA V.D., SHARMA M.M.
Chem. Eng. Science 26 461-79 (1971)
- (30) NAGATA S. et al
J. of chem. Eng. of Japan 1 132-8 (1968)
- (31) NAGATA S. et al
J. of chem. Eng. of Japan 2 186-92 (1969)

- (32) NAGATA S. et al
J. of Chem.Eng.of Japan 3 237-243 (1970)
- (33) PETROWITZ H.J.
Z. Anal. Chem. 213 194-7 (1965)
- (34) PRAUSNITZ J.M.
A.I.Ch.E. Journal 7 682-87 (1961)
- (35) REICH L., STIVALA S.S.
"Autoxidation of hydrocarbons and polyoléfins" (1969)
- (36) REITH T.
Thèse Delft (1968)
- (37) SECOR R.M., BUTLER J.A.
A.I.Ch.E. Journal 13 365-73 (1967)
- (38) SHERWOOD T.K.
"Absorption and extraction" Mc Graw Hill(1952)
- (39) STEEMAN J.W.M. et al
Chem.Eng.Science 14 139-50 (1960)
- (40) TER HEIDE R.
Z. Anal. Chem. 216 412-16 (1966)
- (41) TOOR H., MARCHELLO J.M.
A.I.Ch.E. Journal 4 97-102 (1958)
- (42) VAN DE VUSSE J.G.
Chem. Eng.Science 21 631-43 (1966)
- (43) VAN KREVELEN D.W., HOFTYJZER P.J.
Rec. Trav.Chim.(Pays Bas) 67 563 (1948)
- (44) VESELOV V.V., SIPEEVA Z.V.
Intern. Chem. Eng. 5 12-16 (1965)
- (45) WEHRLI, KOVATS,
Helvetica Chim.Acta 42 2709-36 (1959)
- (46) WHEELER A.
Advances in catalysis III (1951)
- (47) WHITMAN W.G.
Chem and Met Eng. 29 4 (1923)
- (48) BREVET FRANCAIS n° 1240 134 C07 b (1959)

Vu.

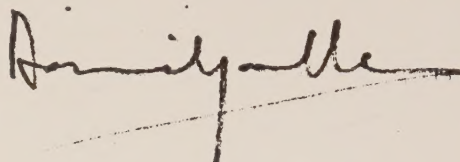
Les membres du jury :



P. Trauborg

Vu et approuvé.

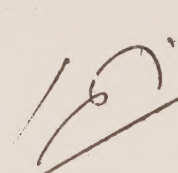
Le Directeur de l'U.E.R.
de Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,



Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 20 juin 1979

Le Président de l'Université
Claude Bernard,



J. BOIDIN

